Über die Siliciumsuboxyde Si_2O_3 und SiO

Zur Darstellung und Hydrolyse der Chlorsilane $HSiCl_3$ und H_2SiCl_2 und zur Pyrolyse ihrer Hydrolysate

Walter Glasmann

1962

Über die Siliciumsuboxyde Si_2O_3 und SiO

Zur Darstellung und Hydrolyse der Chlorsilane $HSiCl_3$ und H_2SiCl_2 und zur Pyrolyse ihrer Hydrolysate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Walter Glasmann

aus

München

1962

RIJKS UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. -Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 7. 62

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1958 bis Dezember 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E.Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

möchte ich für seine wohlwollende Förderung und Unterstützung herzlichst danken.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Darstellung und Pyrolyse des Siloxans $(H_2Si_2O_3)_x$. Das Disilicium-trioxyd Si_2O_3 3

1. Vorbemerkungen zur Literatur 3

2. Hydrolyse des Trichlorsilans $HSiCl_3$ 4

3. Pyrolyse des Siloxans $(H_2Si_2O_3)_x$ 5

4. Hydrolyse des Hexachlordisilans Si_2Cl_6 6

5. Reaktionsverlauf der $HSiCl_3$-Hydrolyse 8

6. Struktur des Disilicium-trioxyds Si_2O_3 12

II. Darstellung und Pyrolyse des Siloxans $(H_2SiO)_x$. Das Silicium-monoxyd SiO 14

1. Vorbemerkungen zur Literatur 14

2. Hydrolyse des Dichlorsilans H_2SiCl_2 16

3. Butanolyse des Dichlorsilans H_2SiCl_2 17

4. Reaktionsverlauf der H_2SiCl_2-Hydrolyse 18

5. Pyrolyse des Siloxans $(H_2SiO)_x$ 20

6. Butanolyse des Dimethyldichlorsilans Me_2SiCl_2 23

III. Die $K\alpha$-Emissionsspektren der Siliciumoxyde Si_2O_3 und SiO 25

IV. Darstellung der Chlorsilane H_2SiCl_2 und H_3SiCl 27

1. Vorbemerkungen 27

2. Umsetzung von Tetrachlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2 28

3. Umsetzung von Trichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2 30

4. Umsetzung von Trichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1 30

5. Umsetzung von Dichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1 31

6. Zum Reaktionsablauf der Umsetzung von Chlorsilanen mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran 31

C. Beschreibung der Versuche

I. Apparative Hilfsmittel 33

II. Analysenmethoden 34

Seite

III. Ausgangsstoffe 35

IV. Darstellung von $(H_2Si_2O_3)_x$ und Si_2O_3 40

Versuche 1-8: Hydrolyse von $HSiCl_3$ 40

Versuche 9-10: Pyrolyse von $(H_2Si_2O_3)_x$ 43

Versuche 11-13: Hydrolyse von Si_2Cl_5 47

V. Darstellung von $(H_2SiO)_x$ und SiO 49

Versuch 14: Hydrolyse von H_2SiCl_2 49

Versuch 15: Butanolyse von H_2SiCl_2 51

Versuche 16-20: Pyrolyse von $(H_2SiO)_x$ 53

Versuche 21-23: Butanolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ 61

VI. Darstellung von H_2SiCl_2 und H_3SiCl 65

1. Umsetzung von $SiCl_4$ mit $LiBH_4$ 65

Versuche 24-27: Umsetzung von $SiCl_4$ mit 2 $LiBH_4$ 65

2. Umsetzung von $HSiCl_3$ mit $LiBH_4$ 73

Versuche 28-29: Umsetzung von $HSiCl_3$ mit 2 $LiBH_4$ 73

Versuche 30-31: Umsetzung von $HSiCl_3$ mit 1 $LiBH_4$ 78

3. Umsetzung von H_2SiCl_2 mit $LiBH_4$ 83

Versuch 32: Umsetzung von H_2SiCl_2 mit 1 $LiBH_4$ 83

D. Zusammenfassung 86

E. Literaturübersicht 89

A. Aufgabenstellung

Die Hydrolyse von Trichlorsilan $HSiCl_3$("Silico-chloroform") ergibt einen farblosen Festkörper der Bruttozusammensetzung $H_2Si_2O_3$("Silico-ameisensäure-anhydrid"). Dieses polymere Siloxan gibt beim Erhitzen den gesamten Wasserstoff ab und geht in rotbraunes Disilicium-trioxyd Si_2O_3 über ($H_2Si_2O_3 \rightarrow H_2 + Si_2O_3$). E.WIBERG und W.SIMMLER [6,8] erhielten durch Hydrolyse von Trichlorsilan in Äther das Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ in Form farbloser Blättchen. Diese äussere Erscheinungsform sollte durch eine Blattstruktur der Verbindung bedingt sein. Dem Disilicium-trioxyd Si_2O_3, das durch Pyrolyse dieses Siloxans dargestellt worden war, wurde eine Raumnetzgitterstruktur zugeschrieben, die sich aus der Blattstruktur ableitet.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollten die Versuche von SIMMLER nachgearbeitet und das Siloxan$(H_2Si_2O_3)_x$ und das Disilicium-trioxyd Si_2O_3 auf eine definierte Struktur hin untersucht werden.

Führte die Hydrolyse des Trichlorsilans und die nachfolgende Pyrolyse seines Hydrolysats in der Tat zum Disilicium-trioxyd Si_2O_3, so sollte auf einem analogen Weg, nämlich über die Hydrolyse von Dichlorsilan H_2SiCl_2 und die Wasserstoffabspaltung aus dem Hydrolyseprodukt H_2SiO, das Silicium-monoxyd SiO dargestellt ($H_2SiO \longrightarrow H_2 + SiO$) und charakterisiert werden. Diese Problemstellung wurde im zweiten Teil der Arbeit bearbeitet.

Das Ausgangsmaterial für die SiO-Darstellung, das Dichlorsilan H_2SiCl_2, ist zum Unterschied von Trichlorsilan $HSiCl_3$ eine präparativ nur schwer zugängliche Verbindung. Alle bekannten Darstellungsmethoden liefern nur Chlorsilangemische H_nSiCl_{4-n}, in denen etwa 15% H_2SiCl_2 enthalten sind. Daraus ist das Dichlorsilan nur in einem langwierigen Destillationsverfahren abzutrennen. Als G.HÖCKELE [38] feststellte, dass bei der Einwirkung von Lithiumboranat auf Tetrachlorsilan in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 2:1 bei tiefen Temperaturen ausschliesslich Dichlorsilan H_2SiCl_2 entstand, wurde die Verwendbarkeit dieser Reaktion zur präparativen Darstellung dieser Verbindung untersucht, worüber im dritten Teil der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Darstellung und Pyrolyse des Siloxans $(H_2Si_2O_3)_x$. Das Disilicium-trioxyd Si_2O_3

1. Vorbemerkungen zur Literatur

H.BUFF und F.WÖHLER [1] berichteten 1857 über die Entdeckung eines "Siliciumchlorür-Chlorwasserstoffs" $Si_2Cl_3 \cdot 2\,HCl$, der beim Zersetzen mit Wasser ein "neues Siliciumoxyd" $Si_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ ergab.

C.FRIEDEL und A.LADENBURG [2] stellten 10 Jahre später (1867) fest, dass die Entdecker ein Gemisch von $SiCl_4$ und $HSiCl_3$ für eine definierte Verbindung gehalten hatten. Sie fanden die richtige Formel für beide Verbindungen: $HSiCl_3$ und $H_2Si_2O_3$. In Analogie zu den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen gaben sie ihnen die Bezeichnung "Siliciumchloroform" und "Siliciumameisensäureanhydrid".

Hydrolysen von ganz reinem $HSiCl_3$ wurden 1923 von A.STOCK und F.ZEIDLER [3] beschrieben, im Zusammenhang mit den klassischen Untersuchungen von A.STOCK über Siliciumwasserstoffe.

R.MÜLLER [4] erwähnt 1950 eine "ätherlösliche Form" des Siloxans $H_2Si_2O_3$.

G.H.WAGNER und A.N.PINES [5] hydrolysierten 1952 Trichlorsilan in Benzol mit einem grossen Wasserüberschuss und erhielten feinkörniges $H_2Si_2O_3$, das beim Erhitzen unter Abgabe von Wasserstoff in Si_2O_3 überging.

Im Rahmen einer Dissertation "Über Kondensationsreaktionen mehrfunktioneller Silane" setzten E.WIBERG und W.SIMMLER [6,7,8] 1955/56 verschiedene Trichlorsilane $RSiCl_3$ (R = t-C_4H_9, i-C_3H_7, C_2H_5, CH_3, H) mit Wasser im Verhältnis 1 : 1.5 um. Dabei entstanden aus t-$C_4H_9SiCl_3$ und i-$C_3H_7SiCl_3$ die entsprechenden "Silamantane" $(R_2Si_2O_3)_2$ als kristalline Verbindungen mit definiertem Schmelz- und Sublimationspunkt. $C_2H_5SiCl_3$ und CH_3SiCl_3 ergaben glasige, unschmelzbare, hochmolekulare Substanzen der Summenformel $(R_2Si_2O_3)_x$. Als Hydrolyseprodukt des $HSiCl_3$ glaubte SIMMLER - im Gegensatz zu den übrigen Autoren - eine glimmerartige Form des Siliciumoxyhydrids $(H_2Si_2O_3)_x$ und daraus glimmerförmiges Disilicium-trioxyd Si_2O_3 erhalten zu haben.

V.V.DADAPE und J.L.MARGRAVE [9] berichteten 1961 über die Darstellung von Si_2O_3 durch Erhitzen von Si und SiO_2 im Vakuum auf 2200°C und schnelles Abschrecken der Reaktionsprodukte. Das Röntgenogramm der bei 800°C und 70 000 atm Druck getemperten Substanz liess sich kubisch indizieren.

Die hier beschriebenen Versuche sollten die Ergebnisse von SIMMLER reproduzieren.

2. Hydrolyse des Trichlorsilans $HSiCl_3$

Eine abgewogene Menge Trichlorsilan wurde in der HV-Apparatur [+]) bei der Temperatur des fl. Stickstoffs auf Diäthyläther kondensiert, welcher die nach der Gleichung

$$2\ HSiCl_3 + 3\ H_2O \longrightarrow {}^1/_x\ (H_2Si_2O_3)_x + 6\ HCl \qquad (1)$$

berechnete Menge Wasser enthielt (Versuch 1). Beim Auftauen wurde gerührt, sobald der Äther geschmolzen war. Noch bevor sich das Reaktionsgemisch bis auf 0^0 erwärmt hatte, war alles Eis verschwunden. Die klare 0.466molare Lösung von $HSiCl_3$ wurde 2 Std. lang bei RT gerührt. Als anschliessend bei -40^0 im HV der Äther und der gebildete Chlorwasserstoff abgezogen wurden, nahm gegen Ende der Destillation die Viskosität der Lösung stark zu. Zum Schluss verblieb im Reaktionsgefäss ein glasiges Produkt, das sehr spröde und farblos war. An den Stellen der Glaswand, die ursprünglich von der Lösung bedeckt gewesen waren, hatte sich ein dünner Film aus dem Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ gebildet, der sich beim Erwärmen in "Blättchenform" ablöste. Bei der titrimetrischen Bestimmung des abdestillierten Chlorwasserstoffs wurden 98.5% der theoretisch möglichen Menge gefunden.

Das Hydrolyseprodukt war chloridfrei und bestand nach der Wasserstoffanalyse (gef. 1.856%, ber. 1.898%) zu 97.8% seines Gewichts aus "$H_2Si_2O_3$". Der Rest war eingeschlossener Äther (Versuch 10). Ein Debye-Scherrer-Diagramm der Substanz zeigte keine Interferenzlinien. Das dargestellte Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ besass somit keine definierte Struktur. Die übrigen Eigenschaften des Produktes (Unlöslichkeit, Unschmelzbarkeit, Dichte, Wasserstoffabspaltung zu Si_2O_3) stimmten mit den von SIMMLER beschriebenen überein.

In einer Reihe von weiteren Versuchen (Versuche 2-7) wurde Trichlorsilan $HSiCl_3$ bei verschiedenen Konzentrationen in Äther und in Gemischen von Äther mit Aceton und THF hydrolysiert. In allen Fällen waren die Reaktionsprodukte amorphe, farblose Festkörper mit einem $H_2Si_2O_3$-Gehalt von 90-99%. Bei der Hydrolyse von Trichlorsilan in Äther wird das Reaktionsprodukt erst dann unlöslich, wenn das Lösungsmittel und der Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch

[+]) Als Abkürzungen werden im folgenden verwendet: HV = Hochvakuum, RT = Raumtemperatur, Sdp. = Siedepunkt, Smp. = Schmelzpunkt, min = Minute(n), Std. = Stunde(n), konz. = konzentriert, verd. = verdünnt, meth. = methanolisch, fl. = flüssig, THF = Tetrahydrofuran, Me = Methyl, Ät = Äthyl, Bu = tert.-Butyl.

abdestilliert werden. Erfolgt die Umsetzung in Pentan, so beginnt die Abscheidung von lockerem $H_2Si_2O_3$-Pulver wenige Minuten, nachdem sich die Lösung bis auf RT erwärmt hat (Versuch 8). Das bei dieser Reaktion gewonnene Pulver besitzt genau den für $H_2Si_2O_3$ berechneten Wasserstoffgehalt (1.898%) und ist somit reines $H_2Si_2O_3$.

3. Pyrolyse des Siloxans $(H_2Si_2O_3)_x$

Erhitzt man das farblose Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ im HV, so beginnt bei 250-270° die Abspaltung von Wasserstoff nach

$$H_2Si_2O_3 \longrightarrow Si_2O_3 + H_2. \qquad (2)$$

Vollständige Wasserstoffabspaltung im Sinne der Gleichung 2 wurde durch allmähliches Erhitzen bis auf 960° bewirkt (Versuch 9b), aber auch das Erhitzen bis auf 750° führte zum Erfolg, wenn diese Temperatur 1 Std. lang gehalten wurde (Versuch 9a). Bei der Pyrolyse wird die äussere Form des eingesetzten Siloxans $(H_2Si_2O_3)_x$ nicht verändert. Das resultierende Disilicium-trioxyd Si_2O_3 ist je nach der Grösse der Partikel hell- bis dunkelrotbraun. Es ist unlöslich in Mineralsäuren und in Laugen. Die Dichte nimmt bei der Wasserstoffabspaltung von 1.514 $g \cdot cm^{-3}$ $(H_2Si_2O_3)$ auf 1.822 $g \cdot cm^{-3}$ (Si_2O_3) zu.

Bei der Pyrolyse wird der in der Substanz eingeschlossene Äther unterhalb 500° nur zum Teil abgegeben (Versuch 10). Der restliche Äther ist offensichtlich so fest in die Substanz eingebaut, dass nur seine Zersetzungsprodukte entweichen können, wenn er bei höherer Temperatur zerfällt. Die Ätherspaltprodukte passieren die Ausfrierfalle und täuschen eine etwas höhere Wasserstoffabgabe vor, als theoretisch möglich ist.

Setzt man das Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ kontinuierlich ansteigenden Temperaturen aus, so werden bis 500°C etwa ein Drittel und bis 600°C ungefähr zwei Drittel des gesamten Wasserstoffs abgespalten. Von einem Haltepunkt [6,8] bei 500° im Sinne einer definierten Pyrolysestufe $(H_4Si_6O_9)_x$ kann aber nicht die Rede sein, weil die Wasserstoffentwicklung auch dann weitergeht, wenn die Substanz längere Zeit bei 500° verbleibt. Eine entsprechende Pyrolyse (Versuch 10) lieferte 58.9% des berechneten Wasserstoffs, als die Substanz innerhalb von 40 min bis auf 500° erhitzt und dann weitere 95 min bei dieser Temperatur gehalten wurde.

Die K_α-Emissionsspektren von drei Si_2O_3-Präparaten (dargestellt durch Erhitzen von $H_2Si_2O_3$ bis auf 750°C, 960°C und etwa 1100°C) zeigten alle ein unscharfes K_α-Dublett des Siliciums. Die Wellenlängen dieses Dubletts wurden nicht vermessen (vgl. S. 25 f.).

4. Hydrolyse des Hexachlordisilans Si_2Cl_6

Es lag nahe, in die Untersuchung über das Disilicium-trioxyd Si_2O_3 das Hydrolyseprodukt des Hexachlordisilans Si_2Cl_6 einzubeziehen, dem in seiner wasserfreien Form ebenfalls die Summenformel Si_2O_3 zukommen sollte.

C.FRIEDEL und A.LADENBURG [10] stellten 1880 diese Verbindung zum ersten Mal dar durch Behandeln von "Siliciumhexajodür" Si_2J_6 mit eiskaltem Wasser und durch Reaktion des gleichen Siliciumhalogenids mit abs. Alkohol. Sie nannten die Substanz "Siliciumoxalsäure" und schrieben ihr, auf Grund der Analysenergebnisse, die Formel $H_2Si_2O_4$ zu.

Bei den hier beschriebenen Umsetzungen wurde Hexachlordisilan im HV bei der Temperatur des fl. Stickstoffs auf Äther kondensiert, der eine entsprechende Menge Eis enthielt. Das Gemisch wurde geschmolzen und unter Rühren langsam bis auf RT erwärmt. Die zunächst klaren Lösungen trübten sich jedesmal wenige Minuten nachdem ihre Temperatur 0°C erreicht hatte und erstarrten bald darauf zu einer Gallerte. Zur Vervollständigung der Kondensation blieben die Gemische vor dem Abdestillieren des Äthers und des Chlorwasserstoffs mehrere Stunden bei RT stehen. Wurde die Reaktion mit der nach

$$Si_2Cl_6 + 3\,H_2O \longrightarrow Si_2O_3 + 6\,HCl \qquad (3)$$

berechneten Menge Wasser vorgenommen (Versuch 11; $Si_2Cl_6 : H_2O = 1 : 3.19$), so blieb die Hydrolyse unvollständig. Das amorphe weisse Hydrolyseprodukt enthielt 9.9% Cl und lieferte bei alkalischer Zersetzung im HV nur 75.6% des Wasserstoffs, der nach

$$Si_2O_3 + 4\,OH^- \longrightarrow 2\,SiO_3^{--} + H_2O + H_2 \qquad (4)$$

entstehen sollte.

Die Umsetzung mit Wasser im Überschuss (Versuch 12; $Si_2Cl_6 : H_2O = 1 : 3.88$) ergab eine Substanz, die frei von Chlorid war. Ihr Siliciumgehalt lag mit 49.28% Silicium erheblich unter dem für Si_2O_3 berechneten Wert von 53.92% Silicium. Das Hydrolyseprodukt enthielt demnach neben einer gewissen Menge Lösungsmittel wahrscheinlich noch eine Anzahl freier Hydroxylgruppen.

Beim Versuch, durch höheres Erhitzen der Substanz im HV das Lösungsmittel zu entfernen, zersetzte sich die Verbindung bei etwa 200°C schlagartig unter Feuererscheinung (Versuch 13). Dabei war der Rückstoss so stark, dass er die Schliff-

Verbindung der evakuierten Apparatur auseinanderdrückte. Die ursprünglich weisse Substanz war danach braun. Die gleiche Erscheinung trat auf, wenn man das Produkt an der Luft erhitzte. Dieses Verhalten stimmt mit Beobachtungen von L.GATTERMANN und K.WEINLING [11] (1894) überein: "Zu den bekannten Eigenschaften dieser Säure wollen wir noch hinzufügen, dass dieselbe ziemlich explosiv ist. Erhitzt man sie auf einem Platinblech, so tritt unter Funkensprühen eine lebhafte Verpuffung ein. Im Reagenzglas erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. Selbst durch Kratzen mit einem harten Gegenstand kann man sie zur Explosion bringen."

Es handelt sich bei dieser lebhaften Reaktion nicht um eine Verbrennung nach

$$Si_2O_3 + O_2 \longrightarrow 2\ SiO_2, \qquad (5)$$

da sie auch bei Abwesenheit von Sauerstoff im HV vor sich geht, sondern um eine Disproportionierung im Sinne von

$$2\ Si_2O_3 \longrightarrow Si + 3\ SiO_2. \qquad (6)$$

Das Zersetzungsprodukt löste sich bei 22stündiger Einwirkung von wässriger KOH nur unvollständig und lieferte dabei 15.1% des für Si_2O_3 berechneten Wasserstoffs. Das Pulverdiagramm zeigte drei schwache Interferenzlinien des Siliciums bei $\Theta = 14.5^0$, $\Theta = 23.8^0$ und $\Theta = 28.3^0$, die den Reflexen an den Netzebenen (110), (211) und (220) des elementaren Siliciums entsprechen. Interferenzlinien des Siliciumdioxyds, das offenbar röntgenamorph vorlag, waren nicht zu beobachten.

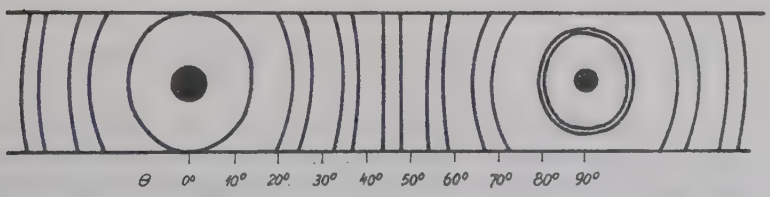


Abb. 1. Pulverdiagramm des elementaren Siliciums
(Cu-K_α; Belichtungszeit 1 Std.)

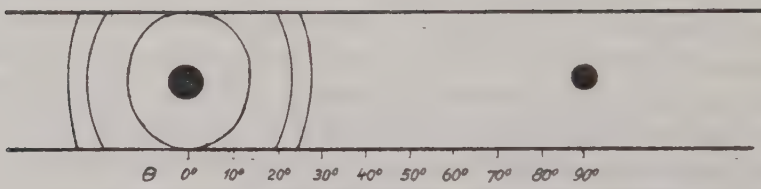


Abb. 2. Pulverdiagramm des Zerfallsproduktes der "Silico-oxalsäure" (Cu-K_α; Belichtungszeit 1 Std.)

Das Hydrolyseprodukt des Hexachlordisilans Si_2Cl_6 ist somit nicht identisch mit dem Disilicium-trioxyd Si_2O_3, das durch Wasserstoffabspaltung aus dem Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ entsteht. Ähnlich wie gefällte Kieselsäure (Kieselgel) besitzt es eine Anzahl freier Hydroxylgruppen ("Silico-Oxalsäure") und hält Lösungsmittel fest. Es hat eine starke Tendenz zur Disproportionierung und gleicht darin anderen Verbindungen mit Si-Si-Bindungen, wie dem Disilan Si_2H_6, Hexachlordisilan Si_2Cl_6 [12] und Dimethyltetrachlordisilan $Si_2Me_2Cl_4$ [13].

5. Reaktionsverlauf der $HSiCl_3$-Hydrolyse

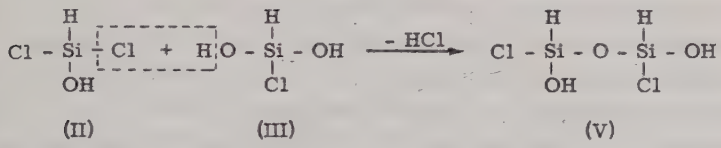
Für die ersten Stufen im Verlauf der Hydrolyse von Trichlorsilan $HSiCl_3$ gilt sicher das von E.WIBERG und W.SIMMLER [6,8] aufgestellte Reaktionsschema. Danach ist zwischen der Hydrolyse und den folgenden Kondensationsreaktionen der Zwischenprodukte zu unterscheiden. Bei der Hydrolyse werden die Chloratome des Trichlorsilans schrittweise durch Hydroxylgruppen ersetzt:

$$\underset{\text{(I)}}{HSiCl_3} \xrightarrow[-\ HCl]{+\ H_2O} \underset{\text{(II)}}{HSiCl_2(OH)} \xrightarrow[-\ HCl]{+\ H_2O} \underset{\text{(III)}}{HSiCl(OH)_2} \xrightarrow[-\ HCl]{+\ H_2O} \underset{\text{(IV)}}{HSi(OH)_3} \qquad (7)$$

Die Bildung von Silantriol (IV) ist in unserem Falle unwahrscheinlich, da $HSiCl_3$ und H_2O im Molverhältnis 2 : 3 angewandt wurden (1). Es müsste sonst eine äquivalente Menge unverändertes Trichlorsilan (I) zurückbleiben. Im Endergebnis der Hydrolyse dürfte ein äquimolekulares Gemisch von $HSiCl_2(OH)$ (II) und $HSiCl(OH)_2$ (III) vorliegen, so dass für die Hydrolyse gilt:

$$2\ HSiCl_3 + 3\ H_2O \longrightarrow HSiCl_2(OH) + HSiCl(OH)_2 + 3\ HCl. \qquad (8)$$

Kondensationsreaktionen zwischen diesen Chlorsilanolen führen nach dem Schema

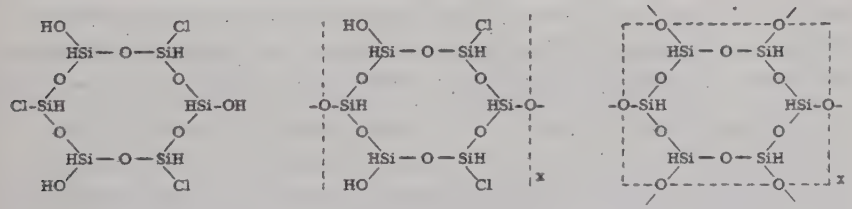


(II) (III) (V) (9)

zu mehr oder weniger langen Polysiloxanketten von Typus:

(VI)

Im weiteren Verlauf der Kondensation sollten dann im Idealfall zwölfgliedrige Siloxanringe (VII) entstehen, die sich bei erneuter HCl-Abspaltung in Perlschnurketten (VIII) und schliesslich in einer zweidimensionalen Blattstruktur (IX) anordnen.



(VII) (VIII) (IX)

Für die drei letzten Reaktionsstufen besteht allerdings nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit. Die bei der Kondensation auftretenden Polysiloxane (VI) entsprechen den Zwischenprodukten (X) der Cyclisierung bifunktioneller Organosilicium-Verbindungen zu Siliconen. Es ist anzunehmen, dass sie sich beim Ringschluss

(X)

(R = H, CH_3, C_2H_5)

unter Kondensation ähnlich verhalten wie diese. Die Hydrolyse eines Organodichlorsilans R_2SiCl_2 liefert nicht nur ein einziges Cyclopolysiloxan, es werden vielmehr eine grössere Anzahl von Verbindungen der Reihe $(R_2SiO)_n$ ($n \geq 3$) erhalten. Vorzugsweise entsteht das tetramere Kondensationsprodukt $(R_2SiO)_4$, also ein Achtring. Z.B. ergibt die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 [14] folgende Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen $(R_2SiO)_n$: 0.5% mit n = 3, 42% mit n = 4, 7% mit n = 5 und 1.6% mit n = 6. Der Rest besteht aus Verbindungen mit $n \geq 7$. Die Hydrolyseprodukte des Methyldichlorsilans $MeHSiCl_2$ [15] enthalten: keine Verbindung mit n = 3, 35.6% mit n = 4, 16.7% mit n = 5 und 4.4% mit n = 6. Da in den Hydrolyseprodukten des Trichlorsilans $HSiCl_3$ am Silicium kein Substituent vorhanden ist, der - ähnlich wie die tert.Butylgruppe [6,7] - durch sterische Effekte die Ausbildung einer einzigen Ringgrösse bewirkt, ist anzunehmen, dass als Zwischenprodukte der Kondensation cyclische Polysiloxane in der gleichen Vielzahl auftreten, wie das bei der Hydrolyse von Organodichlorsilanen der Fall ist.

Selbst wenn bei der Kondensation nur ringförmige Zwischenkörper einer ganz bestimmten Grösse wie (VII) entstehen würden, ist es unwahrscheinlich, dass sich im weiteren Reaktionsverlauf eine - in molekularen Grössen - unendliche zweidimensionale Blattstruktur ausbildet. Schon bei der Formierung der Perlschnurkette können sich einzelne Ringeinheiten "querstellen", wie dies in Abbildung 3 ohne Berücksichtigung der Bindungswinkel skizziert ist, weil die Drehbarkeit um die Si-O-Bindung auf dieser Kondensationsstufe noch nicht eingeschränkt ist.

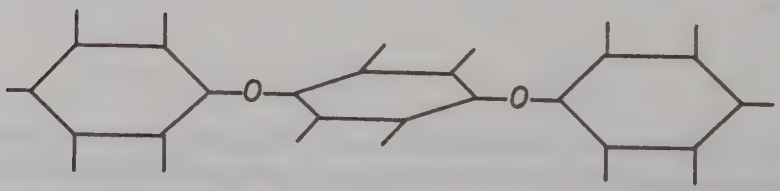


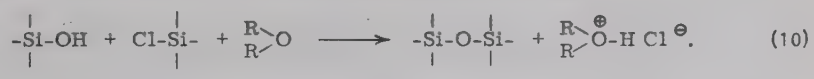
Abb. 3

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Ringsysteme bei der Kondensation so miteinander verknüpfen, dass die Ringe in einer Ebene liegen, ist 1 : 8, wenn man eine gegenseitige Verdrehung aus der Ebene von $\pm 20^0$ zulässt. Jede "quergestellte"

Ringeinheit ist jedoch ein Ansatzpunkt für Molekülvergrösserungen in die dritte Richtung des Koordinatensystems. Schliesslich ist es völlig unwahrscheinlich, dass sich grössere Perlschnurketten- und Blattstruktureinheiten so zueinander anordnen, dass sich die Si-O-Si-Brücken der Reihe nach ausbilden können. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für diese Reaktionsweise bestünde in extrem verdünnten Lösungen. Diese Bedingung ist aber bei der beschriebenen Hydrolyse in Äther nicht gegeben: Die Kondensation ist erst dann beendet, wenn das Lösungsmittel und der Chlorwasserstoff vollkommen abdestilliert sind.

Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass unter den vielen Möglichkeiten zur Bildung von Polysiloxanringen eine einzige bevorzugt ist. Ausserdem bedingt die Kondensation trifunktioneller Siliciumverbindungen zwangsläufig eine dreidimensionale Verknüpfung der Kondensationsprodukte. Es ist deshalb vollkommen unwahrscheinlich, dass dem Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ eine regelmässige Blattstruktur zukommt. Man muss sich das Riesenmolekül vielmehr als dreidimensionales Netzwerk mit grösseren und kleineren "Maschen" vorstellen. In dieses Netzwerk wird bei der Kondensation Äther mit eingebaut, von dem nur ein Teil beim Erhitzen der Substanz unzersetzt abgegeben wird. An anderen Stellen sind die "Maschen" so eng, dass nur die Zersetzungsprodukte entweichen können, wenn der Äther bei höherer Temperatur zerfällt. Die Richtigkeit dieser Überlegungen wird durch das Ergebnis der Röntgenanalyse bestätigt, bei der sich das Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ als röntgenamorph erwies, sowie durch die Pyrolyse der Verbindung, bei der ein ebenfalls röntgenamorphes Disilicium-trioxyd Si_2O_3 entstand.

Für Hydrolysen in unpolaren Solvenzien, wie Benzol[5] und Pentan, gilt sicher der gleiche Reaktionsablauf. Der einzige Unterschied zur Hydrolyse in Äther besteht darin, dass das Hydrolysenprodukt $(H_2Si_2O_3)_x$ aus Benzol und Pentan schon ausfällt, bevor das Lösungsmittel und der Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Die Löslichkeit der Zwischenprodukte in Äther beruht offensichtlich auf einer Gleichgewichtsreaktion nach



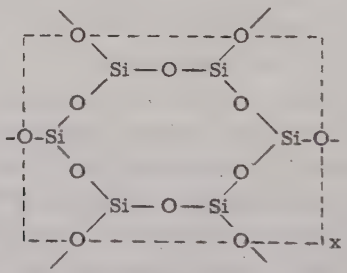
(10)

Erst wenn der Chlorwasserstoff zusammen mit dem Äther aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird, verschiebt sich das Gleichgewicht langsam nach rechts. Wegen der Unlöslichkeit des Chlorwasserstoffs in unpolaren Lösungsmitteln kann sich der Gleichgewichtszustand in diesen Reaktionsmedien nicht einstellen: Der HCl-Druck über der Lösung steigt sehr rasch an, sobald Trichlorsilan und Was-

ser miteinander reagieren, und die polymeren Molekülverbände des Siloxans $(H_2Si_2O_3)_x$ fallen aus, wenn sie eine gewisse Grösse erreicht haben. Die Ursache für das starke Adsorptionsvermögen der Präparate, die auf diese Weise dargestellt wurden, ist nicht einer bestimmten Blattstruktur zuzuschreiben. Sie wird allein durch die grosse Oberflächenentwicklung des feinverteilten Produktes bewirkt.

6. Struktur des Disilicium-trioxyds Si_2O_3

WIBERG und SIMMLER [6,8] postulieren für das Disilicium-trioxyd Si_2O_3 im Idealfall eine Raumnetzgitterstruktur (XI), in der Blattebenen der Bruttozusammensetzung $SiO_{3/2}$ über die vierte



(XI)

Valenz der Si-Atome abwechselnd nach oben und unten durch Si-Si-Bindungen verknüpft sind. Gegen eine solche Idealstruktur spricht nicht nur das Debye-Scherrer-Diagramm, wonach die Substanz röntgenamorph ist, sondern auch die Dichte und die Farbe der Verbindung, ihre Entstehungsweise und ihr chemisches Verhalten.

Die postulierte Struktur (XI) lässt sich aus dem Raumnetzgitter des β-Cristobaliths (Abb. 4) herleiten. Darin sind die Si-Atome wie die C-Atome im Diamantgitter angeordnet. Die O-Atome liegen jeweils in der Mitte zwischen zwei benachbarten Si-Atomen, so dass der Bindungswinkel am Sauerstoff 180^0 beträgt [18]. Der Abstand Si ⟷ Si ist 3.08 Å [17], der Abstand Si ⟷ O ist 1.54 Å [16], zwei identische Ebenen liegen 4.11 Å auseinander. Ersetzt man in diesem Gitter alle zur z-Achse parallelen Si-O-Si-Bindungen durch Si-Si-Bindungen, so erhält man das Idealgitter des Si_2O_3 (Abb. 5).

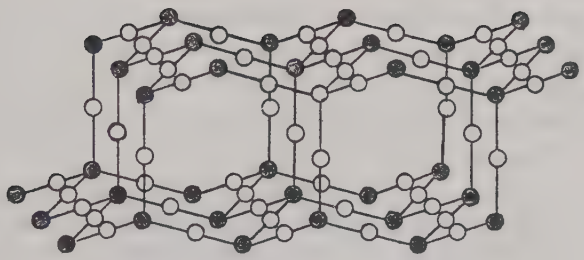


Abb. 4

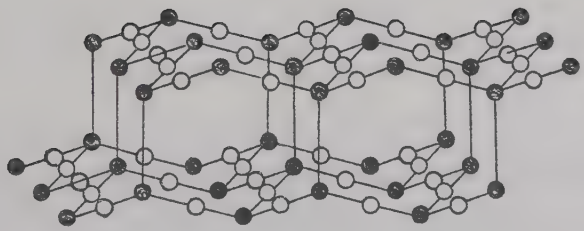


Abb. 5

Setzt man den Abstand Si⟷Si gleich 2.35 Å, dem Atomabstand im Diamantgitter des Siliciums [18], so verkürzt sich längs der z-Achse der Abstand der Ebenen von 4.11 Å auf 3.38 Å. Dementsprechend nimmt das Kristallvolumen auf einen Bruchteil 0.8218, also 82.19% der ursprünglichen Grösse ab. Gleichzeitig vermindert sich das Molgewicht von 60.09 (SiO_2) auf 52.09 ($\frac{1}{2}$ Si_2O_3). Aus der Dichte des β-Cristobaliths [19], d = 2.21 $g \cdot cm^{-3}$, errechnet sich das Molvolumen des β-Cristo-

baliths zu 60.09 : 2.21 = 27.19 cm^3, das Molvolumen des Disilicium-trioxyds zu 27.19 · 0.8219 = 22.35 cm^3. Danach wäre die Dichte des Si_2O_3 der beschriebenen Struktur 52.09 : 22.35 = 2.327 $g \cdot cm^{-3}$. Die gefundene Dichte von 1.822 $g \cdot cm^{-3}$ ist um 21.7% geringer als die berechnete.

Disilicium-trioxyd Si_2O_3 entsteht durch Pyrolyse des amorphen Siloxans $H_2Si_2O_3$. Es ist unwahrscheinlich, dass im Ausgangsmaterial die Si-Atome so angeordnet sind, dass sich nach der Abspaltung des Wasserstoffs alle Si-Si-Bindungen ausbilden können. Für den Verbleib der Valenzelektronen, die bei der Pyrolyse frei werden und die nicht zur Ausbildung von Si-Si-Bindungen herangezogen werden, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder sie verteilen sich gleichmässig auf alle Si-Atome, die keine Si-Si-Bindung betätigen, so dass jedes dieser Si-Atome die Oxydationsstufe +3 besitzt, oder diese Si-Atome laden sich abwechselnd positiv (Elektronenlücke) und negativ (Elektronenpaar) auf. In jedem Fall müssen im Disilicium-trioxyd Si_2O_3 verschiedene Bindungszustände des Siliciums nebeneinander vorliegen. Die K_α-Emissionsspektren der dargestellten Präparate zeigten ein unscharfes K_α-Dublett des Siliciums. Demnach ist der Bindungszustand des Siliciums im Disilicium-trioxyd Si_2O_3 tatsächlich nicht einheitlich.

Dass im Disilicium-trioxyd ein anderer Bindungszustand vorliegt als in der "Silico-oxalsäure", dem Hydrolyseprodukt des Hexachlordisilans, geht aus einem Vergleich beider Verbindungen hervor. Letztere ist rein weiss und hat eine starke Tendenz, sich in Silicium und Siliciumdioxyd zu disproportionieren. Disilicium-trioxyd ist braunrot gefärbt, ähnliche Zersetzungserscheinungen wie bei der "Silico-oxalsäure" sind beim Erhitzen nicht zu beobachten.

II. Darstellung und Pyrolyse des Siloxans $(H_2SiO)_x$. Das Siliciummonoxyd SiO

1. Vorbemerkungen zur Literatur

A.STOCK und C.SOMIESKI [18] beschrieben 1917 die Darstellung eines polymeren "Prosiloxans".H_2SiO. Sie setzten flüssiges Dibromsilan H_2SiBr_2 mit Wasser um und erhielten neben Wasserstoff und Bromwasserstoff eine feste Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $(H_2SiO)_x$. Über eine Hydrolyse des Dichlorsilans H_2SiCl_2 in der Gasphase berichteten 1919 die gleichen Autoren [19]. Bei dieser Reaktion wurde das vorübergehende Auftreten eines gasförmigen Hydrolyseproduktes beobachtet, das sich nach kurzer Zeit zu festem "Prosiloxan" $(H_2SiO)_x$ polymerisierte und von dem die Autoren annahmen, dass es sich um monomeren "Silico-Formaldehyd" H_2SiO gehandelt habe.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde ein Patent von D.L.BAILEY und E.R.YORK [20] bekannt (1958), wonach die Cyclopolysiloxane $(H_2SiO)_n$ mit n = 4, 5, 6 durch Hydrolyse des Dichlorsilans in einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen und aliphatischen Äthern darstellbar sind.

Seit K.F.BONHOEFFER [21] 1928 die Existenz eines Siliciummonoxyds SiO in der Gasphase feststellte, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Verbindung mit anormaler Oxydationsstufe des Siliciums in Substanz zu erhalten. Dabei reduzierten verschiedene Autoren [22-27] Siliciumdioxyd im Vakuum bei 1100-1500°C. Als Reduktionsmittel wurden elementares Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff verwendet:

$$SiO_2 + Si \longrightarrow 2\,SiO \qquad (11)$$

$$SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO \qquad (12)$$

$$SiO_2 + H_2 \longrightarrow SiO + H_2O. \qquad (13)$$

Auch durch Oxydation von Silicium und Siliciumcarbid mit Kohlendioxyd soll Siliciummonoxyd entstehen [28]:

$$Si + CO_2 \longrightarrow SiO + CO \qquad (14)$$

$$SiC + CO_2 \longrightarrow SiO + 2\,CO. \qquad (15)$$

Die Substanzen, die sich bei diesen Verfahren an den kälteren Teilen der Apparatur niederschlugen, waren braun bis schwarz und amorph. Ihre Zusammensetzung [23] entsprach der Formel $SiO_{1.13-1.16}$. Ob in den erhaltenen Präparaten eine definierte Verbindung SiO vorlag, oder ob es sich um Gemische von Si und SiO_2 im angenäherten Verhältnis 1 : 1 handelte, ist aus den widersprüchlichen Angaben der Autoren nicht ersichtlich. H.N.BAUMANN [29] stellte 1941 bei Röntgenbeugungsaufnahmen die Anwesenheit von Silicium und Cristobalith fest. H.DE WET ERASMUS und J.A.PERRSON [30] berichteten 1949 über Röntgenaufnahmen mit Interferenzen, die von SiO herrühren. M.HOCH und H.L.JOHNSTON [31] stellten 1953 röntgenographisch bei 1300°C ein kubisches SiO fest, das beim Abkühlen in Si und SiO_2 zerfiel. Die von E.ZINTL [23] 1940 beobachteten chemischen Eigenschaften des Siliciummonoxyds könnten ebenso gut einem Gemisch von Si und SiO_2 in feinster Verteilung zugeschrieben werden. Nach A.FAESSLER [32] (1960) weist das $K\alpha$-Emissionsspektrum eines derartigen Produktes darauf hin, dass darin Siliciumoxyde verschiedener Oxydationsstufen und elementares Silicium nebeneinander vorliegen.

In den anschliessend beschriebenen Versuchen sollte durch Hydrolyse von Dichlorsilan polymeres $(H_2SiO)_x$ dargestellt und aus diesem durch Pyrolyse Siliciummonoxyd SiO gewonnen werden.

2. Hydrolyse des Dichlorsilans H_2SiCl_2

Zur Darstellung von polymerem $(H_2SiO)_x$ wurde eine abgewogene Menge Dichlorsilan in der HV-Apparatur bei der Temperatur des fl. Stickstoffs auf Äther kondensiert, welcher die nach der Gleichung

$$H_2SiCl_2 + H_2O \longrightarrow {}^1/_x\,(H_2SiO)_x + 2\,HCl \qquad (16)$$

berechnete Menge Wasser in Form von kleinen Eispartikeln enthielt (Versuch 14). Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt und gerührt, sobald der Äther geschmolzen war. Es entstand eine klare Lösung (H_2SiCl_2-Konzentration: 0.809molar), die 1.5 Std. lang bei RT gerührt wurde. Beim anschliessenden Einfrieren mit fl. Stickstoff befand sich über der Reaktionsmischung eine grössere Menge nicht kondensierbares Gas: Durch Solvolyse der Si-H-Bindung war bei der Reaktion Wasserstoff entstanden. Die gefundene Menge entsprach 2.6% des Wasserstoffs, der maximal aus dem eingesetzten Dichlorsilan H_2SiCl_2 hydrolytisch hätte entstehen können.

Bei der folgenden Destillation des Gemischs aus einem -30^0-Bad und dann bei RT verblieb als Rückstand im Reaktionsgefäss eine schwerbewegliche Flüssigkeit, die beim zweitägigen Stehen unter Abgabe von Wasserstoff in ein farbloses gummiartiges Produkt überging. Der Wasserstoff dieser chloridfreien Substanz war geringer als der für H_2SiO berechnete (gef. 3.96% H; ber. 4.372% H). Der gesamte Rückstand enthielt 57.8% des Si-Gehaltes der eingesetzten Si-Verbindung. Nach der Analyse fehlte darin gerade diejenige Menge Wasserstoff zum Verhältnis H : Si = 2 : 1, die bei der Hydrolyse und beim Stehen des Reaktionsprodukts als elementarer Wasserstoff in Freiheit gesetzt worden war. Das hochpolymere Hydrolyseprodukt des Dichlorsilans war demnach kein reines $(H_2SiO)_x$, sondern nach dem Wasserstoffgehalt +) ein Mischpolymerisat mit 83.5 Gew.% $(H_2SiO)_x$ und 16.5 Gew.% $(H_2Si_2O_3)_x$.

+) In der Substanz sind x Gew. % H_2SiO mit 4.372 % H und (1-x) Gew. % $H_2Si_2O_3$ mit 1.898 % H enthalten. Nach dem Ansatz 4.372 x + 1.898 (1-x) = 3.964 ergeben sich hieraus die obigen Zahlen.

Durch Destillation im HV konnte aus dem abdestillierten HCl-Äthergemisch ein Teil der flüchtigen Hydrolyseprodukte (8.4% der gesamten eingesetzten Si-Verbindung) als ölige Flüssigkeit abgetrennt werden. Diese erstarrte aber beim Aufbewahren unter Wasserstoffabgabe ebenfalls zu einem festen Produkt.

Durch alkalische Hydrolyse wurde festgestellt, dass im abdestillierten Lösungsmittel insgesamt 40.5% der gesamten eingesetzten Siliciumverbindung enthalten waren und daneben alles Chlorid des Ausgangsmaterials.

3. Butanolyse des Dichlorsilans H_2SiCl_2

Es war zu vermuten, dass die Hydrolyse der Si-H-Bindung bei der Einwirkung von Wasser auf Dichlorsilan durch einen lokalen Überschuss an Wasser (Bildung von H_3O^+-Ionen nach $H_2O + HCl \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$) bewirkt wird. Diese unerwünschte Nebenreaktion sollte ausgeschaltet werden können, wenn man zur Überführung des Dichlorsilans in kondensationsfähiges Chlorsilanol eine Verbindung verwandte, die einerseits ihre Hydroxylgruppe gegen Halogen austauschen und andererseits nicht mit der Si-H-Bindung reagieren kann. Umsetzungen von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit tert.Butanol BuOH (siehe Abschnitt 6) zeigten, dass dieser Alkohol zur Darstellung von Cyclopolysiloxanen nach

$$R_2SiCl_2 + BuOH \longrightarrow R_2SiO + BuCl + HCl \qquad (17)$$

geeignet ist.

Dementsprechend wurde Dichlorsilan H_2SiCl_2 im HV in ein Bombenrohr kondensiert, das neben Pentan die nach der Gleichung 18 berechnete Menge tert. Butanol BuOH enthielt (Versuch 15). Das Bombenrohr wurde zugeschmolzen und anschliessend auf RT erwärmt. Beim Auftauen schied sich aus der Lösung eine ölige Flüssigkeit ab, deren Dichte grösser war als die des Pentans. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um Chlorsilanol $H_2SiCl(OH)$. Durch kräftiges Schütteln des Rohres konnte das Öl wieder in Pentan gelöst werden. Die homogene Lösung (H_2SiCl_2-Konzentration: 1.435molar) blieb 12 Std. lang bei RT stehen. Sie zeigte danach keine Veränderung. Beim Öffnen des Bombenrohres wurde eine geringe Menge Wasserstoff (0.3%) gefunden.

Die im HV flüchtigen Substanzen wurden mit einem -60^0-Bad aus dem Bombenrohr abdestilliert. Es blieb eine farblose viskose Flüssigkeit zurück, die beim Aufbewahren Wasserstoff entwickelte und sich zu einem gummiartigen Festkörper polymerisierte. Dieser war frei von Chlorid und enthielt weniger Wasserstoff und

Silicium als der Formel H_2SiO entspricht (gef. 4.010% H; 60.15% Si; ber. 4.372% H; 60.92% Si). Danach lag ein Mischpolymerisat mit 87.4 Gew.% $(H_2SiO)_x$ und 12.6 Gew.% $(H_2Si_2O_3)_x$ vor.

Beim Abziehen der flüchtigen Bestandteile aus dem Bombenrohr wurde durch fraktionierte Kondensation die Hauptmenge Chlorwasserstoff abgetrennt. Beim erneuten Fraktionieren wurden drei weitere Fraktionen erhalten: a) Ein chloridfreier öliger Rückstand (6.1%), b) die Hauptfraktion, die fast das ganze Pentan und Butylchlorid enthielt, und c) eine hochflüchtige Fraktion (sie war nach dem Passieren eines -130°-Bades mit fl. Stickstoff kondensiert worden), in der 14.9% des Si-Gehaltes der eingesetzten Siliciumverbindung enthalten waren. Das Verhältnis H : Si : Cl war darin 1.99 : 1 : 0.62. Selbst wenn das gefundene Chlorid nicht als Chlorwasserstoff vorlag und an Silicium gebunden war, bestanden die hier gefundenen Verbindungen zum Teil aus einem chlorfreien Hydrolyseprodukt des Dichlorsilans.

Bei der Reaktion waren insgesamt 45.8% destillierbare Si-Verbindungen entstanden. Ausserdem wurden 53.3% Chlorid gefunden, das nicht zu tert.Butylchlorid BuCl reagiert hatte. Die Reaktion war demnach zu 93.4% analog Gleichung 18, zu 6.6% gemäss $H_2SiCl_2 + 2\ BuOH \longrightarrow H_2Si(OBu)_2 + 2\ HCl$ verlaufen.

Nach dem gleichen Verfahren wurden 22.2 g Dichlorsilan mit tert.Butanol umgesetzt (in Teil C nicht aufgeführt). Durch Destillation sollten die Hydrolyseprodukte getrennt und danach identifiziert werden. Dies scheiterte jedoch daran, dass sich die Produkte während der Destillation polymerisierten.

Bei Verwendung von tert.Butanol zur Solvolyse von Dichlorsilan wird die Si-H-Bindung in der eigentlichen Solvolysereaktion nicht angegriffen (praktisch keine H_2-Entwicklung bei der Reaktion im Bombenrohr). Dagegen lässt sich die Kondensation der Hydrolyseprodukte unter Wasserstoffabgabe und Bildung von $H_2Si_2O_3$ (23) dadurch nicht verhindern (H_2-Entwicklung beim Aufbewahren des lösungsmittelfreien Reaktionsprodukts).

4. Reaktionsablauf der H_2SiCl_2-Hydrolyse

Wie in den Versuchen mit Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 (Abschnitt 6) gezeigt werden konnte, ist die Einwirkung von tert.Butanol BuOH auf Chlorsilane ebenfalls eine Hydrolyse, bei der das Wasser im Verlauf der Reaktion durch die Umsetzung

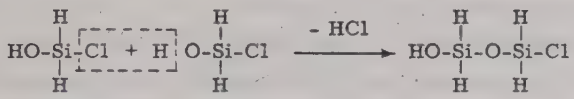
$$BuOH + HCl \longrightarrow H_2O + BuCl \qquad (18)$$

erzeugt wird. Für den Ablauf dieser Hydrolyse gelten deshalb die gleichen Überlegungen wie für die Umsetzung des Dichlorsilans H_2SiCl_2 mit Wasser.

Das Dichlorsilan H_2SiCl_2 ist das Wasserstoffanalogon des Dimethyldichlorsilans Me_2SiCl_2. Die Hydrolyse seiner Si-Cl-Bindungen wird daher nach dem folgenden Schema verlaufen:

$$\underset{\text{(I)}}{H_2SiCl_2} \xrightarrow[-\ HCl]{+\ H_2O} \underset{\text{(II)}}{H_2SiCl(OH)} \xrightarrow[-\ HCl]{+\ H_2O} \underset{\text{(III)}}{H_2Si(OH)_2}\ . \qquad (19)$$

Da ein Molverhältnis $H_2SiCl_2 : H_2O = 1 : 1$ angewendet wurde, ist die Bildung grösserer Mengen Silandiol (III) unwahrscheinlich. Vom Chlorsilan (II) führen intermolekulare Kondensationsreaktionen nach



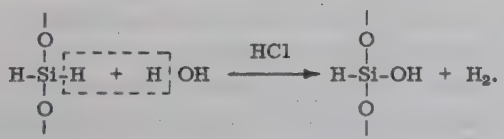
(II) (II) (IV) (20)

über das Disiloxan (IV) zu Siloxanketten (V) mit unterschiedlicher Kettenlänge,

(V)

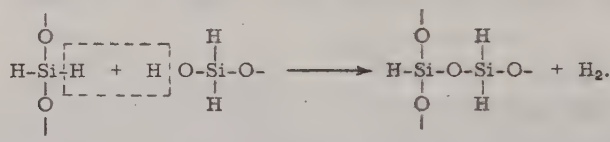
die dann durch Ringschluss cyclische Siloxane der Formel $(H_2SiO)_n$, mit $n \geq 3$, ergeben.

In diesen Polysiloxanen $(H_2SiO)_n$ ist die Si-H-Bindung bei Gegenwart von Säure hydrolyseempfindlich. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen findet daher neben den normalen Hydrolyse- (20) und Kondensationsreaktionen (21) eine Solvolyse der Si-H-Bindung statt nach



(21)

Es kann mit Sicherheit angenommen werden, dass das vorhandene Wasser bereits nach den Gleichungen 19 und 21 reagiert hat, bevor die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches abgezogen werden. Trotzdem polymerisieren sich die flüchtigen Hydrolyseprodukte unter Wasserstoffabgabe zu einer hochpolymeren Substanz. Dies kann nur so erklärt werden, dass in den destillierbaren Verbindungen neben den cyclischen Polysiloxanen $(H_2SiO)_n$ auch flüchtige Silanole enthalten sind, deren OH-Gruppen die Wasserstoffentwicklung verursachen nach



(22)

Die Reaktionen nach den Gleichungen 21 und 22 führen zu Kettenverzweigungen und räumlichen Vernetzungen und sind dadurch die Ursache für das Festwerden der ursprünglich flüssigen Reaktionsprodukte. Letztere sind daher Mischpolymerisate, die sich aus H_2SiO- und $HSiO_{3/2}$-Einheiten zusammensetzen.

Wegen der Nebenreaktionen nach Gleichung 21 und 22 reicht die eingesetzte Menge Wasser nicht aus, um alle Si-Cl-Bindungen zu hydrolysieren. In den destillierbaren Si-Verbindungen ist deshalb eine entsprechende Menge Dichlorsilan oder Chlorsilanol enthalten. Daneben muss aber noch eine leichtflüchtige Si-Verbindung vorhanden sein, die frei von Chlorid ist. Die Flüchtigkeit dieser Substanz weist darauf hin, dass es sich dabei um ein monomeres Hydrolyseprodukt des Dichlorsilans handelt. Für das niedrigste Cyclopolysiloxan, $(H_2SiO)_3$, wäre ein Siedepunkt von etwa 60°C/760 Torr zu erwarten. Es dürfte im HV bei -130°C keinen merklichen Dampfdruck haben. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die flüchtige Verbindung der monomere Silico-Formaldehyd H_2SiO ist, dessen Auftreten als Zwischenprodukt der Hydrolyse von Dichlorsilan in der Gasphase nach

(23)

von A.STOCK und C.SOMIESKI [19] wahrscheinlich gemacht worden ist.

5. Pyrolyse des Siloxans $(H_2SiO)_x$

Da die Hydrolyse von Dichlorsilan H_2SiCl_2 kein reines $(H_2SiO)_x$ zu liefern vermochte, konnten in den Pyrolyseversuchen nur Präparate verwendet werden, die 83.5-92.0% H_2SiO-Einheiten enthielten. Die hier beschriebenen Versuchsergebnisse sind deshalb nur cum grano salis als Aussagen über polymeres $(H_2SiO)_x$ zu werten.

Erhitzt man die Hydrolyseprodukte des Dichlorsilans in einem Quarzgefäss an der HV-Apparatur allmählich auf 780° und darüber (Versuche 16-17), so destilliert zunächst ein Teil der eingesetzten Substanz als niedermolekulares $(H_2SiO)_n$ an die kälteren Teile der Apparatur, ohne sich zu zersetzen. Diese Verbindungen sind entweder als solche schon in der eingesetzten Substanz enthalten, oder sie entstehen durch Crackung aus dem Hochpolymeren nach

$$(H_2SiO)_x \longrightarrow m\,(H_2SiO)_n + (H_2SiO)_{x-n\cdot m}. \qquad (24)$$

Die im Reaktionsgefäss verbleibenden Anteile beginnen sich bei 260° zu zersetzen. Als Spaltprodukte treten auf: Wasserstoff, Silan und ein festes rotbraunes Siliciumoxyd. Die abgespaltenen Mengen Silan und Wasserstoff stehen in keinem erkennbaren stöchiometrischen Verhältnis zum H_2SiO- und $HSiO_{3/2}$-Gehalt des Ausgangsmaterials. Der feste Rückstand enthielt nach der Analyse 61.09% Si. Reines Siliciummonoxyd enthält 63.71% Si. Das K_α-Emissionsspektrum eines derartigen Präparates (vgl. S. 25f.) wies nur ein K_α-Dublett des Siliciums auf. Die Verschiebung dieses Dubletts gegenüber den K_α-Linien des elementaren Siliciums war gerade so gross, wie es für die Verbindung SiO zu erwarten war.

Wird das H_2SiO-$HSiO_{3/2}$-Mischpolymerisat im Bombenrohr nur auf 390° erhitzt (Versuch 18), d.h., gerade so weit, dass sich das dabei gebildete Silan SiH_4 noch nicht zersetzt (nach A.STOCK und C.SOMIESKI [33] beginnt der Silanzerfall bei 400°C), so verdampft aus dem festen Produkt ebenfalls eine gewisse Menge niedermolekulares $(H_2SiO)_n$. Dieses schlägt sich beim Erkalten des Rohres an der Glaswand nieder. Demnach sind die niederen Glieder der Reihe $(H_2SiO)_n$ bis 390°C beständig. Aus dem zurückbleibenden festen Produkt wird Silan SiH_4 und Wasserstoff abgespalten. Die entstandene Menge Silan ist fast ebenso gross, wie die beim kontinuierlichen Erhitzen auf 780° entstandene (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Versuch	% H des Ausgangsmaterials	erhitzt bis	pro 100 mg Einwaage entstanden			
			Rückst. mg	H_2 mMol	SiH_4 mMol	H_2+SiH_4 mMol
16	4.010	1000°	50.7	+)	+)	0.899
17	4.173	780°	50.7	0.630	0.232	0.862
18	3.964	390°	-	0.366	0.218	0.584
19	3.964	530°	61.0	1.648	-	1.648
20	3.964	720°	57.8	1.944	-	1.944

+) H_2 und SiH_4 wurden zusammen bestimmt.

Erhitzt man das polymere Produkt im Einschlussrohr bis auf 530° (Versuch 19), so zersetzt sich nun auch das niedermolekulare $(H_2SiO)_n$ und bildet an der Wand des Bombenrohres einen gleichmässigen gelbbraunen Belag. Ob bei diesem Zerfall ebenfalls SiH_4 entsteht, ist nicht festzustellen, weil SiH_4 bei dieser Temperatur nicht mehr beständig ist. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wird nur noch Wasserstoff erhalten, und zwar 83.8% der im Ausgangsmaterial vorhandenen Menge. Durch noch höheres Erhitzen bis auf 720° wird praktisch der gesamte Wasserstoff des Ausgangsmaterials abgespalten (Versuch 20).

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, welche Mengen von Wasserstoff, Silan und festem Produkt bei den einzelnen Versuchen entstanden. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die entsprechenden Zahlen jeweils auf 100 mg eingesetzte Substanz bezogen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in den Versuchen 19-20 auch das flüchtige $(H_2SiO)_n$ gespalten wurde. Die festen Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen hafteten aber so fest an der Glaswand, dass sie weder mechanisch noch chemisch abgelöst werden konnten.

Bei der Thermolyse der Hydrolyseprodukte des Dichlorsilans laufen demnach verschiedene Reaktionen nebeneinander ab. Der $H_2Si_2O_3$-Anteil des Hochpolymeren zersetzt sich nach

$$H_2Si_2O_3 \longrightarrow Si_2O_3 + H_2. \qquad (25)$$

Er ist für den Si_2O_3-Gehalt des festen Siliciumoxyds massgebend. Der H_2SiO-Anteil wird nur zum Teil nach

$$H_2SiO \longrightarrow SiO + H_2 \qquad (26)$$

in Siliciummonoxyd und Wasserstoff gespalten. Das Auftreten von Silan im abgespaltenen Wasserstoff könnte man mit einer Disproportionierung des Siloxans H_2SiO nach

$$3\ H_2SiO \longrightarrow SiH_4 + H_2Si_2O_3 \qquad (27)$$

in Silan und Siloxan erklären. Das anfallende $H_2Si_2O_3$ würde weiter nach Gleichung 2 reagieren, so dass die Disproportionierung letzten Endes nach

$$3\ H_2SiO \longrightarrow SiH_4 + Si_2O_3 + H_2 \qquad (28)$$

verlaufen sollte. Jede Bildung von Silan nach Gleichung 28 würde aber den Si_2O_3-Gehalt des festen Produktes merklich vermehren. Da aber der feste

Rückstand nur soviel Disilicium-trioxyd enthielt, wie auf Grund des $H_2Si_2O_3$-Gehalts der Ausgangssubstanz zu erwarten war, kann nach Gleichung 28 kein Silan entstanden sein. Man muss deshalb annehmen, dass in einer Redoxreaktion nach

$$3\ H_2SiO \longrightarrow SiH_4 + 2\ SiO + H_2O \qquad (29)$$

Silan und Siliciummonoxyd gebildet werden.

6. Butanolyse des Dimethyldichlorsilans Me_2SiCl_2

D.RIDGE und M.TODD [34] hatten 1949 versucht, aus Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$ und tert.Butanol BuOH den Kieselsäurebutylester $Si(OBu)_4$ zu gewinnen. Bei der Reaktion entstanden jedoch tert.Butylchlorid BuCl und Kieselsäure $Si(OH)_4$:

$$SiCl_4 + 4\ BuOH \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\ BuCl \qquad (30)$$

Da hier offensichtlich ein Austausch der Cl-Atome des Siliciums gegen kondensationsfähige Hydroxylgruppen vorliegt, sollte die Butanolyse von Dichlorsilanen zu den gleichen Cyclopolysiloxanen führen wie die Hydrolyse dieser Verbindungen.

Eine Umsetzung von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit dem Alkohol im Molverhältnis 1 : 2 bestätigte die Richtigkeit dieser Überlegung (Versuch 21). Es entstand ein Gemisch von Verbindungen $[Me_2SiO]_n$, aus dem Cyclo-octamethyl-tetrasiloxan $[Me_2SiO]_4$ und Cyclo-dekamethyl-pentasiloxan $[Me_2SiO]_5$ durch Destillation abgetrennt und identifiziert werden konnten.

Den Reaktionsablauf könnte man so erklären, dass zunächst das Chlorsilan sein Halogen gegen Hydroxylgruppen austauscht:

$$Me_2SiCl_2 + 2\ BuOH \longrightarrow Me_2Si(OH)_2 + 2\ BuCl. \qquad (31)$$

Aus dem entstandenen Dimethylsilandiol $Me_2Si(OH)_2$ würde anschliessend durch Kondensation die Reihe der Cyclopolysiloxane entstehen:

$$n\ Me_2Si(OH)_2 \longrightarrow [Me_2SiO]_n + n/2\ H_2O. \qquad (32)$$

Dass diese Gleichungen dem Reaktionsablauf aber nicht entsprechen, bewies ein Versuch, bei dem die Reaktionspartner in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Pyridin (BuOH : Py = 1 : 1) miteinander umgesetzt wurden (Versuch 22). Statt der cyclischen Polymeren $(Me_2SiO)_n$ entstand nun das Dimethyl-di-tert.-butoxysilan $Me_2Si(OBu)_2$:

$$Me_2SiCl_2 + 2\ BuOH + 2\ Py \longrightarrow Me_2Si(OBu)_2 + 2\ Py\cdot HCl. \quad (33)$$

Wurde ein Mol Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit einem Mol tert.Butanol BuOH umgesetzt (Versuch 23), so entstand als Hauptprodukt Dimethyl-tert. butoxychlorsilan $Me_2SiCl(OBu)$:

$$Me_2SiCl_2 + BuOH + Py \longrightarrow Me_2SiCl(OBu) + Py\cdot HCl. \quad (34)$$

Die Solvolyse des Dimethyldichlorsilans Me_2SiCl_2 mit tert.Butanol BuOH setzt sich somit aus folgenden Einzelreaktionen zusammen:

Durch eine normale Kondensationsreaktion entsteht eine kleine Menge Chlorwasserstoff:

$$Me_2SiCl_2 + BuOH \longrightarrow Me_2SiCl(OBu) + HCl. \quad (35)$$

Wegen der grossen Tendenz zur Bildung von tert.Butylchlorid nach

$$BuOH + HCl \longrightarrow BuCl + H_2O \quad (19)$$

reagiert der Alkohol BuOH nun schneller gemäss (18) mit dem Chlorwasserstoff als gemäss (35) mit dem Chlorsilan Me_2SiCl_2. Das dabei entstehende Wasser hydrolysiert die Si-Cl-Bindung und setzt wieder Chlorwasserstoff in Freiheit:

$$Me_2SiCl_2 + HOH \longrightarrow Me_2SiCl(OH) + HCl, \quad (36)$$

der erneut gemäss (19) eingreift.

Die Einwirkung von tert.Butanol auf Chlorsilane ist somit eine normale Hydrolyse, bei der das Wasser während der Reaktion erzeugt wird. Der Austausch von Halogen und Hydroxylgruppen zwischen Halogensilanen und Alkohol ist nicht auf das tert.Butanol beschränkt. Z.B. entsteht aus Hexajoddisilan Si_2J_6 und Äthanol ÄtOH "Silico-oxalsäure" $H_2Si_2O_4$ und Äthyljodid ÄtJ [10].

III. Die K_α-Emissionsspektren der Siliciumoxyde Si_2O_3 und SiO

Disiliciumtrioxyd Si_2O_3 und Siliciummonoxyd SiO sind nichtkristalline Festkörper, die sich nur in alkalischen Schmelzen auflösen, wobei sie oxydiert werden. Durch eine Analyse kann der Siliciumgehalt und damit das Verhältnis Si : O bestimmt werden. Ob in diesen Substanzen definierte Siliciumoxyde vorliegen, in denen das Silicium die Oxydationsstufe +3 und +2 besitzt, kann aus dem chemischen Verhalten nicht mit Sicherheit gefolgert werden, da auch Gemische von Silicium und Siliciumdioxyd dieselben Reaktionen geben würden. Eine Aussage über den Bindungszustand des Siliciums in diesen Verbindungen kann deshalb nur mit Hilfe physikalischer Untersuchungsmethoden gemacht werden.

Geht ein Element eine Verbindung ein, so ändert sich die Elektronendichte in der Nähe des Atomkerns. Durch eine Oxydation des Elements, etwa zu Oxyden, wird die Elektronendichte in Kernnähe vermindert. Eine Reduktion, etwa zu Siliciden, erzeugt eine höhere Elektronendichte, als sie im ungebundenen Element vorhanden ist. Diese Ladungsverschiebung verändert geringfügig die Energieniveaus in den einzelnen Elektronenschalen. Die Änderung ist jedoch gross genug, um sich feststellbar in der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten auszuwirken. Auch die K_α-Emissionsspektren der Elemente sind nach A.FAESSLER [35,32] abhängig vom chemischen Bindungszustand dieser Elemente. Von der gegebenen Lage des K_α-Dubletts des emittierenden Atoms im freien Element wird das K_α-Dublett nach der kurzwelligen Seite hin verschoben, wenn das Element in der Verbindung positiv geladen ist. Wenn es negativ geladen ist, liegen die K_α-Linien auf der langwelligen Seite. Die Verschiebung ist umso grösser, je höher die Oxydationsstufe des Elements in der Verbindung ist. Enthält eine Verbindung zwei verschiedene Oxydationsstufen desselben Elements, so erhält man auch zwei verschiedene K_α-Dubletts.

Die Untersuchung der K_α-Emissionsspektren der dargestellten Siliciumoxyde Si_2O_3 und SiO wurde in dankenswerter Weise von Professor A.FAESSLER und Dr. H.KRÄMER [32] durchgeführt. Die Anregung der K_α-Linien erfolgte dabei durch Röntgenstrahlung.

Die Spektren von drei Si_2O_3-Präparaten (dargestellt durch Erhitzen von $H_2Si_2O_3$ bis auf 750^0, 960^0 und etwa 1100^0) zeigten alle ein unscharfes K_α-Dublett des Siliciums. Die Wellenlängen dieses Dubletts wurden nicht bestimmt.

Das Spektrum des SiO bestand aus einem scharfen K_α-Dublett des Siliciums mit den Wellenlängen λ = 7109.10 X-E ($K_{\alpha 1}$) und λ = 7111.78 X-E ($K_{\alpha 2}$). Dieses Ergebnis ist zusammen mit den für elementares Silicium, Siliciumdioxyd [37] und Polyäthoxysilin $Si_6O_{1.5}(OÄt)_3$ [38,37] gefundenen Werten in Tabelle 2 aufgeführt. (Oxydationsstufe von $Si_6O_{1.5}(OÄt)_3$ = "Si_2O"). Die Werte für Si_2O_3 wurden an einer Si_2O_3-Aufdampfschicht gemessen [46].

Tabelle 2

Substanz	λ(X-E) $K_{\alpha 1}$	λ(X-E) $K_{\alpha 2}$	$\Delta\lambda$ (Mittel)
Si	7111.16	7113.77	1.81
"Si_2O"	7109.32	7112.00	0.22
SiO	7109.10	7111.78	0.22
Si_2O_3	7108.89	7111.55	0.20
SiO_2	7108.69	7111.35	

Abbildung 7 zeigt eine graphische Übersicht der gefundenen Wellenlängen λ der $K_{\alpha 1}$-Linien.

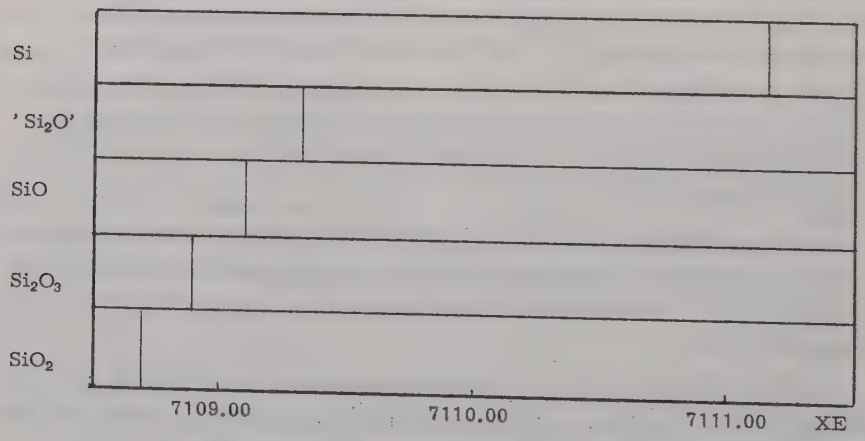


Abb. 6

Dem K_α-Emissionsspektrum zufolge kann dem dargestellten Si_2O_3 kein einheitlicher Bindungszustand des Siliciums zugeschrieben werden. Das SiO war nach dem K_α-Emissionsspektrum eine einheitliche Verbindung, in der das Silicium die Oxydationsstufe +3 besitzt. Die Verschiebung der K_α-Linien von einer Oxydationsstufe zur anderen beträgt im Mittel 0.21 X-E.

IV. Darstellung der Chlorsilane H_2SiCl_2 und H_3SiCl

1. Vorbemerkungen

G.HÖCKELE [38] setzte Tetrachlorsilan $SiCl_4$ mit Lithiumboranat $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 2 in ätherischer Lösung um. Wurde die Umsetzung bei 0°C durchgeführt, so entstanden in stürmischer Reaktion Silan, Chlorsilane und nichtflüchtige Siliciumverbindungen sowie Wasserstoff, Diboran, Borchlorid und Lithiumchlorid. Führte man die Umsetzung bei -115°C durch, so bildete sich zunächst ein Lithiumdiboranato-tetrachlorsilanat $Li[(BH_4)_2SiCl_4]$:

$$SiCl_4 + 2\ LiBH_4 \xrightarrow[\text{Äther}]{-115^0} Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]. \qquad (37)$$

Dieses Addukt spaltete beim Erwärmen zwischen -90° und -70°C ein Mol H_2 und ein Mol BH_3 ab:

$$Li_2[(BH_4)_2SiCl_4] \xrightarrow[\text{Äther}]{-90 \text{ bis } -70^0} H_2 + BH_3 + Li_2[H_3BSiCl_4]. \qquad (38)$$

Beim weiteren Erwärmen bis auf RT zerfiel auch dieser Komplex:

$$Li_2[H_3BSiCl_4] \xrightarrow[\text{Äther}]{-60^0} LiCl + Li[BH_3SiCl_3] \qquad (39)$$

in Lithiumchlorid und ein Lithium-trichlorsilylboranat $Li[BH_3SiCl_3]$, dessen Triätherat sich isolieren liess.

Einen anderen Verlauf nahm die Reaktion, wenn Tetrahydrofuran an Stelle von Äther als Reaktionsmedium verwendet wurde. Eine der Gleichung 38 entsprechende Wasserstoffentwicklung war in diesem Fall unterhalb von 0°C nicht zu beobachten. Wurden die flüchtigen Produkte bei -30°C aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, so blieb als fester Rückstand nur Lithiumchlorid zurück. Im Destillat befanden sich Diboran und Chlorsilan. Nach dem Verhältnis H : B : Si : Cl sollte dieses Chlorsilan nur Dichlorsilan H_2SiCl_2 sein.

G.HÖCKELE deutete den Sachverhalt so, dass auch in THF der Komplex $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$ gebildet wird. Dieser Komplex steht in einem Dissoziationsgleichgewicht mit Dichlorsilan:

$$Li_2[(BH_4)_2SiCl_4] \xrightarrow{THF} 2\ LiCl + 2\ BH_3 + H_2SiCl_2. \qquad (40)$$

Da ein Zerfall des Komplexes $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$ im Sinne der Gleichung 38 in THF erst oberhalb von 0^0 eintritt, kann durch Abdestillieren des Dichlorsilans aus dem Gleichgewicht (40) bei -30^0C die Reaktion so gelenkt werden, dass nur Chlorsilan, Diboran und Lithiumchlorid entstehen.

Da bei dieser Reaktionsweise das gesamte Tetrachlorsilan zu Dichlorsilan hydriert würde, schien es möglich zu sein, darauf eine präparative Darstellungsmethode für Dichlorsilan aufzubauen, weshalb die Reaktion genauer untersucht wurde.

2. Umsetzung von Tetrachlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2

Die Wiederholung der von G.HÖCKELE beschriebenen Umsetzung in THF bestätigte im wesentlichen dessen Beobachtungen (Versuch 24). Wurde Tetrachlorsilan im HV bei der Temperatur des fl. Stickstoffs auf eine Lösung von Lithiumboranat in THF kondensiert und das Reaktionsgemisch anschliessend langsam erwärmt, so setzte die Reaktion der beiden Komponenten ein, sobald das THF zu schmelzen begann (-110^0) und war praktisch dann zu Ende, wenn sich der letzte Rest der THF-Lösung verflüssigt hatte. Das Lithiumboranat reagierte dabei so, dass nur 1 Hydrid-Anion hydrierend auf eine Si-Cl-Bindung einwirkte:

$$\geqslant Si\text{-}Cl + LiBH_4 \longrightarrow \geqslant Si\text{-}H + LiCl + BH_3 \qquad (41)$$

Durch fraktionierte Kondensation der flüchtigen Reaktionsprodukte und des THF konnte das gebildete Chlorsilan von $^2/_3$ des entstandenen Borwasserstoffs befreit werden. Bei der Analyse der Chlorsilanfraktion ergab sich, nach Abzug des an Bor gebundenen Wasserstoffs, für das gebildete Chlorsilan ein ungefähres Verhältnis H : Si : Cl = 2 : 1 : 2, entsprechend einer Zusammensetzung "H_2SiCl_2".

Eine Kolonnendestillation der vom Lithiumchlorid abgezogenen flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs (Versuch 25) lieferte 36.9% der Chlorsilane frei von Diboran. Wie die Analyse des Destillats zeigte, bestanden die abgetrennten Verbindungen aus 78.5 Mol% Dichlorsilan H_2SiCl_2 und 21.5 Mol% Monochlorsilan H_3SiCl. Da bei der Destillation neben Wasserstoff auch Silan SiH_4 gefunden wurde,

hatte offensichtlich das Diboran beim Erwärmen auf RT hydrierend auf die Si-Cl-Bindungen eingewirkt.

Diese unerwünschte Nebenreaktion sollte verhindert werden können, wenn man vor der Destillation das Diboran mit Pyridin (Py) aus dem Reaktionsgemisch als Pyridin-Borinaddukt $BH_3 \cdot Py$ nach

$$(BH_3)_2 + 2\ Py \longrightarrow 2\ BH_3 \cdot Py \qquad (42)$$

entfernt, sobald die Reaktion von Tetrachlorsilan mit Lithiumboranat beendet ist. In einer entsprechenden Umsetzung (Versuch 26) liessen sich die entstandenen Chlorsilane zusammen mit dem Lösungsmittel vom Pyridin-Borinaddukt und Lithiumchlorid abtrennen. Die Analyse der flüchtigen Produkte ergab, dass die Reaktion nicht ausschliesslich nach

$$SiCl_4 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow H_2SiCl_2 + 2\ LiCl + 2\ BH_3 \qquad (43)$$

Dichlorsilan H_2SiCl_2 ergeben hatte, sondern dass nach

$$SiCl_4 + 3\ LiBH_4 \longrightarrow H_3SiCl + 3\ LiCl + 3\ BH_3 \qquad (44)$$

auch eine gewisse Menge Monochlorsilan H_3SiCl gebildet worden war. Denn es wurde mehr Wasserstoff und weniger Chlor gefunden, als dem Verhältnis H : Si : Cl = 2 : 1 : 2 entspricht. Da in der Reaktionsmischung ein Verhältnis $SiCl_4$: $LiBH_4$ = 1 : 2 vorlag, hat die Bildung von Monochlorsilan H_3SiCl zur Folge, dass eine entsprechende Menge Tetrachlorsilan $SiCl_4$ entweder unverändert zurückbleibt oder nur bis zum Trichlorsilan $HSiCl_3$ hydriert wird. Das Tetrachlorsilan war bei der Destillation im $LiCl\text{-}Py \cdot BH_3$-Rückstand verblieben. Nach dem Analysenergebnis hatten in diesem Versuch 67.5% des Tetrachlorsilans zu Dichlorsilan und 24.0% zu Monochlorsilan reagiert, 8.6% waren unverändert geblieben.

In einer weiteren Umsetzung mit grösserem Einsatz (Versuch 27) konnte durch mehrfache Kolonnendestillation ein grosser Teil des gebildeten Dichlorsilans (42.0% des angewandten $SiCl_4$) frei von Monochlorsilan, Borwasserstoff und THF gewonnen werden. Es wurde durch Molekulargewicht und Analyse identifiziert. In diesem Versuch enthielten die vom Reaktionsrückstand abdestillierten Anteile insgesamt 11.7% des angewandten $SiCl_4$ als Monochlorsilan und 70.1% als Dichlorsilan.

3. Umsetzung von Trichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2

Die Umsetzungen von Tetrachlorsilan mit Lithiumboranat liessen erkennen, dass die Hydrierung der Chlorsilane SiX_4 (X = Wasserstoff und Chlor) in THF nicht über einen Komplex $Li_2[(BH_4)_2SiX_4]$ verläuft, der offenbar nur von Tetrachlorsilan in Äther gebildet wird. In den nachstehend beschriebenen Versuchen sollte geprüft werden, ob sich die Hydrierung des Tetrachlorsilans auf die übrigen Chlorsilane verallgemeinern liess.

Im HV wurde bei der Temperatur des fl. Stickstoffs soviel Trichlorsilan auf eine Lösung von Lithiumboranat in THF kondensiert, dass in der Reaktionsmischung ein Verhältnis $HSiCl_3$: $LiBH_4$ = 1 : 2.09 entstand (Versuch 28). Die Partner reagierten beim Auftauen in einem -86°-Bad nach Gleichung 41. Nach dem Entfernen des Borwasserstoffs mit Pyridin wurden die flüchtigen Stoffe in zwei Fraktionen zerlegt. Durch Analyse aller Destillate und Rückstände wurde gefunden, dass bei der Reaktion 40.6% des Trichlorsilans $HSiCl_3$ zu Monosilan SiH_4 und 43.3% oder - sofern auch Dichlorsilan H_2SiCl_2 entstanden war - 33.4% zu Monochlorsilan H_3SiCl hydriert worden waren:

$$HSiCl_3 + 3\ LiBH_4 \longrightarrow SiH_4 + 3\ LiCl + 3\ BH_3 \qquad (45)$$

$$HSiCl_3 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow H_3SiCl + 2\ LiCl + 2\ BH_3 \qquad (46)$$

Die hohe Ausbeute an Monosilan war in diesem Versuch offensichtlich eine Folge ungünstiger Konzentrationsverhältnisse beim Auftauen des Gemisches.

Wesentlich weniger Monosilan entstand in einer zweiten Umsetzung (Versuch 29). Bei einem Molverhältnis $HSiCl_3$: $LiBH_4$ = 1 : 1.95 und sonst gleichen Versuchsbedingungen entstanden 8.9% Monosilan und 76.3% oder - sofern auch H_2SiCl_2 entstand - 63.6% Monochlorsilan. Bei dieser Umsetzung wurde das Monosilan schon vor dem Abfangen des Diborans mit Pyridin aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Nachdem das Diboran mit dem Pyridin reagiert hatte, konnte kein neuerdings entstandenes Monosilan gefunden werden. Das Auftreten der höherhydrierten Produkte wurde also nicht durch das Pyridin (Auslösung einer Disproportionierung) oder das Pyridin-Borinaddukt (Hydrierung) verursacht.

4. Umsetzung von Trichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1

Trichlorsilan und Lithiumboranat wurden im Molverhältnis 1 : 1.01 bei -100° zur Reaktion gebracht (Versuch 30) und anschliessend der entstandene Borwasser-

stoff mit Pyridin aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Analyse der flüchtigen Bestandteile und der Rückstände ergab, dass in dieser Umsetzung kein Silan entstanden war. 10.2% des eingesetzten Trichlorsilans hatten zu Monochlorsilan und 78.5% zu Dichlorsilan reagiert nach Gleichung 46 und nach

$$HSiCl_3 + LiBH_4 \longrightarrow H_2SiCl_2 + LiCl + \tfrac{1}{2} B_2H_6 \qquad (47)$$

Ein weiterer Versuch ergab 16.4% Monochlorsilan und 69.6% Dichlorsilan (Versuch 31).

5. Umsetzung von Dichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1

In einer Reaktion von Dichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1.05 bei -100° entstanden 37.7% Monosilan und 33.8% Monochlorsilan (Versuch 32):

$$H_2SiCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow SiH_4 + 2\ LiCl + 2\ BH_3 \qquad (48)$$

$$H_2SiCl_2 + LiBH_4 \longrightarrow HSiCl_3 + LiCl + BH_3 \qquad (49).$$

6. Zum Reaktionsablauf der Umsetzung von Chlorsilanen mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran

Lässt man Lithiumboranat in THF bei tiefen Temperaturen (-110° bis -80°) auf ein Chlorsilan einwirken, so werden die Cl-Atome am Silicium schrittweise gegen Wasserstoff ausgetauscht:

$$H_nSiCl_{4-n} + m\ LiBH_4 \longrightarrow H_{n+m}SiCl_{4-(n+m)} + m\ LiCl + m\ BH_3 \qquad (50)$$

Diese allgemeine Gleichung wird nur bei idealen Konzentrationsverhältnissen vollständig erfüllt. Im realen Fall lässt sich ein lokaler Überschuss an Lithiumboranat nicht vermeiden. Deshalb entsteht das nach der Gleichung 50 zu erwartende hydrierte Chlorsilan nur als Hauptprodukt, ein Teil der entstandenen Verbindung (rund 10-40%) wird um eine Stufe weiterhydriert. Als Folge davon bleibt ein Teil des eingesetzten Chlorsilans unverändert zurück oder wird nur unvollständig hydriert.

Das Auftreten mehrerer Siliciumverbindungen verschiedener Hydrierungsstufen ist keine Folge der Reaktion mit Pyridin, durch die das störende Diboran aus dem Reaktionsgemisch als Pyridin-Borinaddukt entfernt wurde. Das bei der

Umsetzung von Trichlorsilan mit Lithiumboranat als Nebenprodukt entstehende Monosilan konnte schon vor dieser Reaktion abdestilliert werden.

Die Hydrierung der Chlorsilane in THF erfolgt nicht nach dem von G.HÖCKELE formulierten Reaktionsmechanismus (Gleichungen 37 und 40). Würde die Reaktion über Lithium-diboranato-chlorsilanate verlaufen, so dürften die Cl-Atome am Silicium nur paarweise gegen H-Atome ausgetauscht werden. Es wäre dann z.B. unmöglich, Trichlorsilan zu Dichlorsilan zu hydrieren.

Die einzelnen Chlorsilane sind der Reaktion mit Lithiumboranat im gleichen Masse zugänglich. Ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe der Reaktionen

$$SiCl_4 + LiBH_4 \longrightarrow HSiCl_3 + LiCl + BH_3 \qquad (51)$$

$$HSiCl_3 + LiBH_4 \longrightarrow H_2SiCl_2 + LiCl + BH_3 \qquad (52)$$

$$H_2SiCl_2 + LiBH_4 \longrightarrow H_3SiCl + LiCl + BH_3 \qquad (53)$$

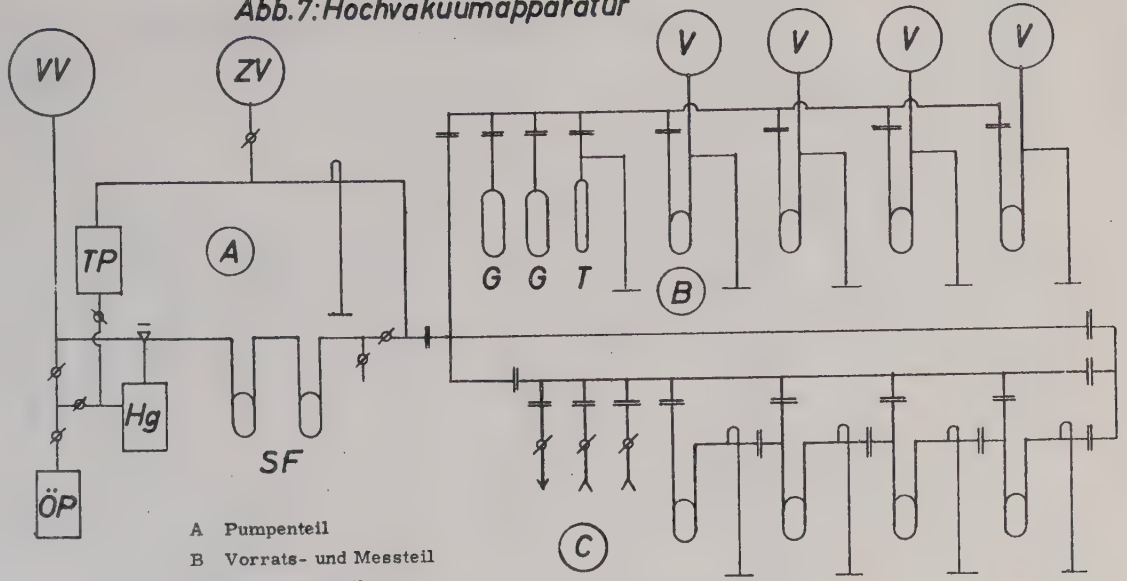
$$H_3SiCl + LiBH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiCl + BH_3 \qquad (54)$$

ist nicht zu beobachten.

Durch Einwirkung von Lithiumboranat auf Tetrachlorsilan und Trichlorsilan in THF können die schwerer zugänglichen Verbindungen Dichlorsilan und Monochlorsilan mit hohen Ausbeuten präparativ dargestellt werden.

C. Beschreibung der Versuche

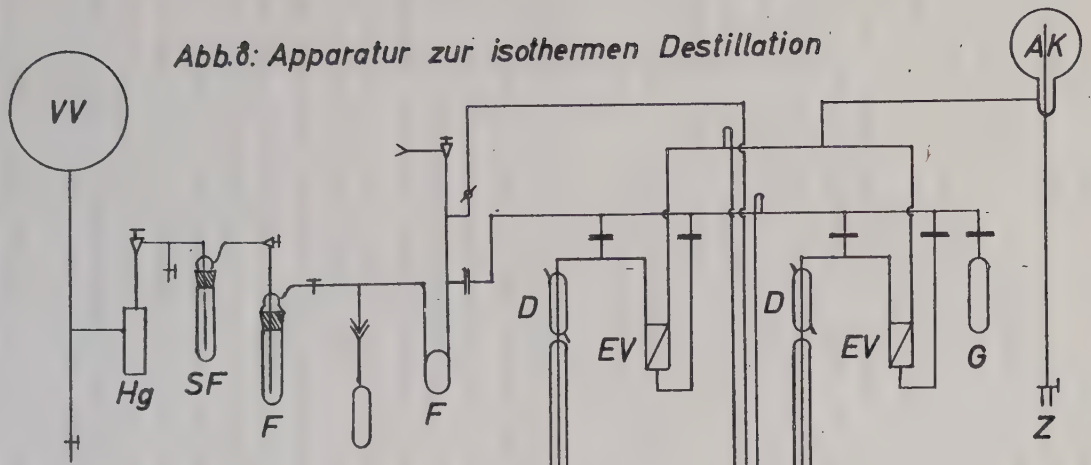
Abb. 7: Hochvakuumapparatur



A Pumpenteil
B Vorrats- und Messteil
C Fraktionierteil
VV Vorvakuumkolben
Hg Hg-Diffusionspumpe
ÖP Ölpumpe
TP Töplerpumpe
ZV Zusatzvolumen
SF Schutzfallen
V Vorrats- und Messkolben

T Tensionsmessrohr
G Aufbewahrungsgefäss
Stocksches Ventil
Schiffscher Hahn
Eckhahn
Schliffkern
Schliffhülse

Abb.8: Apparatur zur isothermen Destillation



VV Vorvakuumkolben
Hg Hg-Diffusionspumpe
SF Schutzfalle
K Kolonne
DF Destillierfalle
D Dephlegmator
EV Entnahmeventil
Ak Druckausgleichskolben
Z Zweiwegehahn
G Aufbewahrungsgefäss
F Falle

Stocksches Ventil
Schiffscher Hahn
Eckhahn
Schliffkern
Schliffhülse

I. Apparative Hilfsmittel

1. Hochvakuumapparatur

In der vorliegenden Arbeit wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe umgesetzt; zum Teil handelte es sich um Substanzen, die bei RT gasförmig sind. Die Verwendung einer HV-Apparatur war daher unbedingt notwendig. Abbildung 7 zeigt das Schaltschema der selbstgebauten Apparatur aus AR-Glas. Sie bestand aus einem Pumpenteil A, einem Fraktionierteil C und einem Vorrats- und Messteil B. Da Chlorsilane Schliff-Fett angreifen und sich darin lösen, wurden im Fraktionierteil und im Vorratsteil nur Stockventile verwendet.

Bei Bedarf konnte eine kleine Destillierkolonne (20 cm lang, 0.8 cm Innendurchmesser; Wilsonspiralen) mit Vakuummantel und Dephlegmator an die HV-Apparatur angebaut werden. In Verbindung mit einem Entnahmeventil [39] und dem Fraktionierteil ermöglichte die Kolonne eine isotherme Destillation kleiner Substanzmengen. Zur Destillation unterhalb von 0^0C wurde in die gleiche Anordnung eine Clusiuskolonne [40] eingebaut.

Für besondere Zwecke wurden die erforderlichen Reaktionsgefässe über Schliffverbindungen an die HV-Apparatur angeschlossen.

2. Anordnung zur isothermen Destillation

Zur Trennung der Chlorsilangemische bei der Darstellung von $HSiCl_3$ und H_2SiCl_2 wurde die in Abbildung 8 skizzierte Destillationsanordnung verwendet. Sie bestand aus zwei Kolonnen K (80 cm lang, 1.8 cm Innendurchmesser; Wilsonspiralen) mit Vakuummantel und Dephlegmator. Als Destillier- und Auffanggefässe dienten Fallen, die mit einem Schliff angesetzt waren. Die Dephlegmatoren D wurden mit Leitungswasser oder mit Wasser aus einem Umlaufthermostaten gekühlt. Die Destillation erfolgte durch Entnahmeventile EV, die mit Hilfe einer Druckkompensationsanlage (Druckausgleichskolben AK, Manometer, Zweiwegehahn Z und Wasserstrahlpumpe) eingestellt werden konnten. Zwei hintereinander geschaltete Fallen F ermöglichten in Verbindung mit einer Kolonne die fraktionierte Kondensation zur Abtrennung von HCl und H_3SiCl. Zur Aufbewahrung der "Spitzen" war eine besondere Falle G angebaut. Zum Abfüllen der Produkte wurden Einschmelzampullen über Schliffe an die Apparatur angesetzt. Über den Pumpenteil konnte die ganze Anlage evakuiert werden.

Zur Heizung wurde ein einfacher Thermostat verwendet, bestehend aus einem 2-Ltr.-Becherglas, einem Tauchsieder (Kochplattenspirale), Kontaktthermometer

und Schaltrelais. Das Wasser im Becherglas und der Inhalt der Destillierfalle wurden mit einem Magnetrührer ständig gerührt.

3. Reaktionsfalle

Für die Umsetzungen von Chlorsilanen mit Lithiumboranat in THF wurde die in Abbildung 9 dargestellte Reaktionsfalle verwendet. Bei den Versuchen wurde jeweils eine entsprechende Menge ätherischer Lithiumboranatlösung in die Schliff-Falle A pipettiert. Anschliessend wurde die Reaktionsfalle an die HV-Apparatur angeschlossen und evakuiert. Aus einem -30°-Bad wurde der Äther vom $LiBH_4$ abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste wurden durch Erwärmen mit dem Fön ausgetrieben. Auf das trockene $LiBH_4$ wurde sodann unter Kühlung mit fl. Stickstoff eine abgemessene Menge THF aus der HV-Apparatur kondensiert. Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde das Lithiumboranat in THF gelöst. Auf diese Lösung wurde bei der Temperatur des fl. Stickstoffs das Chlorsilan kondensiert. Durch Auftauen des Gemischs in einem Kältebad wurden die Partner zur Reaktion gebracht. Während der Reaktion wurde der Druck über dem Gemisch an einem Manometer der HV-Apparatur beobachtet, das mit der Reaktionsfalle in Verbindung stand. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches in die HV-Apparatur wurde der in der Falle A verbliebene Rückstand (LiCl, $Py \cdot BH_3$) durch Zutropfen von Methanol oder meth. KOH aus dem Tropftrichter B zersetzt. Der entstandene Wasserstoff wurde in der HV-Apparatur bestimmt.

II. Analysenmethoden

1. Wasserstoff

Bei der Reaktion entstandener Wasserstoff wurde mit einer Töplerpumpe in ein bekanntes Volumen abgepumpt. Aus dem eingestellten Druck, der gemessenen Temperatur und dem bekannten Volumen wurde die Molzahl bereichnet nach:

$$n = \frac{P \cdot V \cdot 273{,}16}{760 \cdot T \cdot 22414} \qquad (55)$$

P = Druck (mm Hg)
V = Volumen (ml)
T = Temperatur (°K)

Je nach den Reaktionsbedingungen entspricht 1 Mol gemessenes Gas einem H-Atom (Hydrolysen) oder zwei H-Atomen (Pyrolysen, Umsetzungen mit $LiBH_4$) der Verbindung.

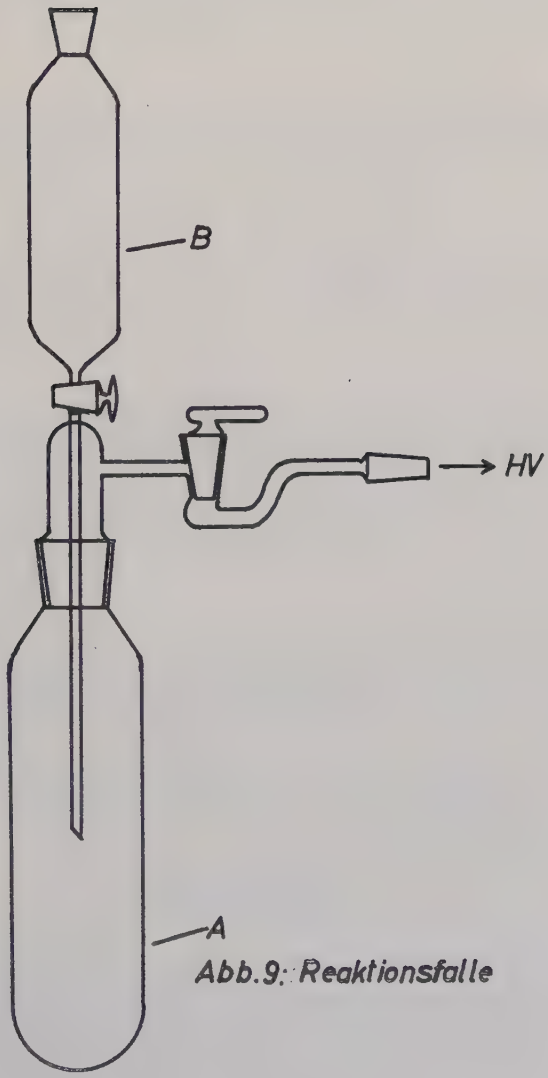


Abb.9: Reaktionsfalle

Hydrolysierbare Substanzen wurden in der HV-Apparatur durch Zutropfen von frisch bereiteter meth. KOH oder durch Aufkondensieren von Methanol zersetzt. Der gebildete Wasserstoff wurde wie oben bestimmt. 1 Mol gemessenes Gas entspricht dabei einem H-Atom der Verbindung oder einer Si-Si-Bindung.

2. Silicium

Nach alkalischer Hydrolyse der Substanz wurde mehrmals mit konz. HCl abgeraucht, bei Anwesenheit von Bor unter Zusatz von Methanol, und Silicium als SiO_2 bestimmt.

3. Chlorid

Hydrolysierbares Chlorid wurde nach VOLHARD mit 0.1n $AgNO_3$ titriert.

4. Bor

Nach Solvolyse der Substanz wurde neutralisiert und die enthaltene Borsäure unter Zugabe von Mannit gegen Bromkresolpurpur als Indikator mit 0.1n NaOH titriert. War eine direkte Titration der Borsäure wegen Anwesenheit störender Substanzen nicht möglich, so wurde die Borsäure in den Methylester überführt, dieser abdestilliert und wieder zu Borsäure verseift [41].

5. Molekulargewichte

Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen und leichtflüchtigen Stoffen wurde in einem bekannten Volumen nach Gleichung 55 die Molzahl einer abgewogenen Menge gemessen.

Bei schwerflüchtigen Substanzen erfolgte die Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch nach BECKMANN. Als Lösungsmittel diente Benzol.

III. Ausgangsstoffe

1. Dichlor- und Trichlorsilan

Nach einer Methode, die J.v.BONIN [42] ausgearbeitet hat, wurde ein getempertes Gemisch von Silicium und Kupfer mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Dabei entstand ein Chlorsilangemisch mit 14-16% Dichlorsilan, das durch isotherme Destillation getrennt wurde.

a) Silicium-Kupfer-Gemisch

Technisches Silicium (Fa. MERCK) wurde nach N.P.TUCKER [43] gereinigt. Das gereinigte Präparat wurde im Gewichtsverhältnis 9 : 1 mit Kupferpulver (auf elektrolytischem Wege hergestellt, Fa.MERCK) innig vermischt und im Wasserstoffstrom bei 1050°C 1 Stunde getempert.

b) Reaktion mit Chlorwasserstoff

Zur Umsetzung wurde die in Abbildung 10 dargestellte Apparatur verwendet. Sie war mit je einer Einleitgruppe für Wasserstoff und Chlorwasserstoff ausgestattet. Die Waschflaschen A_1 und A_2 waren mit konz. H_2SO_4 beschickt. Die Ausfriergefässe B_1 und B_2 wurden mit flüssiger Luft bzw. CO_2-"Tri" gekühlt. Im Reaktionsgefäss C befand sich eine grobe Glasfritte als Auflage für das Si-Cu-Gemisch. Das Reaktionsgefäss wurde mit einer elektrischen Heizplatte H erwärmt. Die erforderliche Temperatur konnte mit Hilfe eines Regeltransformators eingestellt und mit den Thermometern I und K kontrolliert werden. Die Reaktionsprodukte wurden in der Falle D mit CO_2-"Tri", überschüssiger HCl in der Falle E mit fl. Luft kondensiert. Falle F verhinderte das Eindringen von Luftfeuchtigkeit vom offenen Ende der Apparatur her. Sie wurde ebenfalls mit fl. Luft gekühlt.

Das verkupferte Silicium wurde in gleichmässiger Schicht auf die Glasfritte des Reaktionsgefässes gebracht und mit einer 1-2 cm hohen Schicht Seesand bedeckt. Unter Einleiten von H_2 wurde das Reaktionsgefäss auf 250° erhitzt. Anschliessend wurde die Zufuhr von H_2 gestoppt und HCl eingeleitet, der unter Bildung von Chlorsilanen mit dem Silicium reagierte. Die exotherme Reaktion lieferte so viel Wärme, dass die Siliciumschicht ohne äussere Heizung die zur Reaktion notwendige Temperatur beibehielt, sofern der Chlorwasserstoff mit der entsprechenden Geschwindigkeit zugeführt wurde.

c) Destillation der Chlorsilangemische

Obwohl die Siedepunkte der einzelnen Chlorsilane genügend weit auseinander liegen (H_3SiCl: -30.4°C, H_2SiCl_2: +8.3°C; $HSiCl_3$: +31.8°C; $SiCl_4$: +56.7°C), lassen sie sich nicht durch einfache fraktionierte Destillation trennen. Die flüchtigeren Verbindungen werden sehr lange im Destillationsgefäss zurückgehalten, während das Destillat viel schwererflüchtiges Chlorsilan enthält.

Verhältnismässig schnell führt die "Destillation auf reinen Rückstand" zum Ziel [42]. Dabei werden die flüchtigeren Bestandteile abdestilliert, bis sich im Rückstand nur mehr die Verbindung mit dem höchsten Siedepunkt befindet.

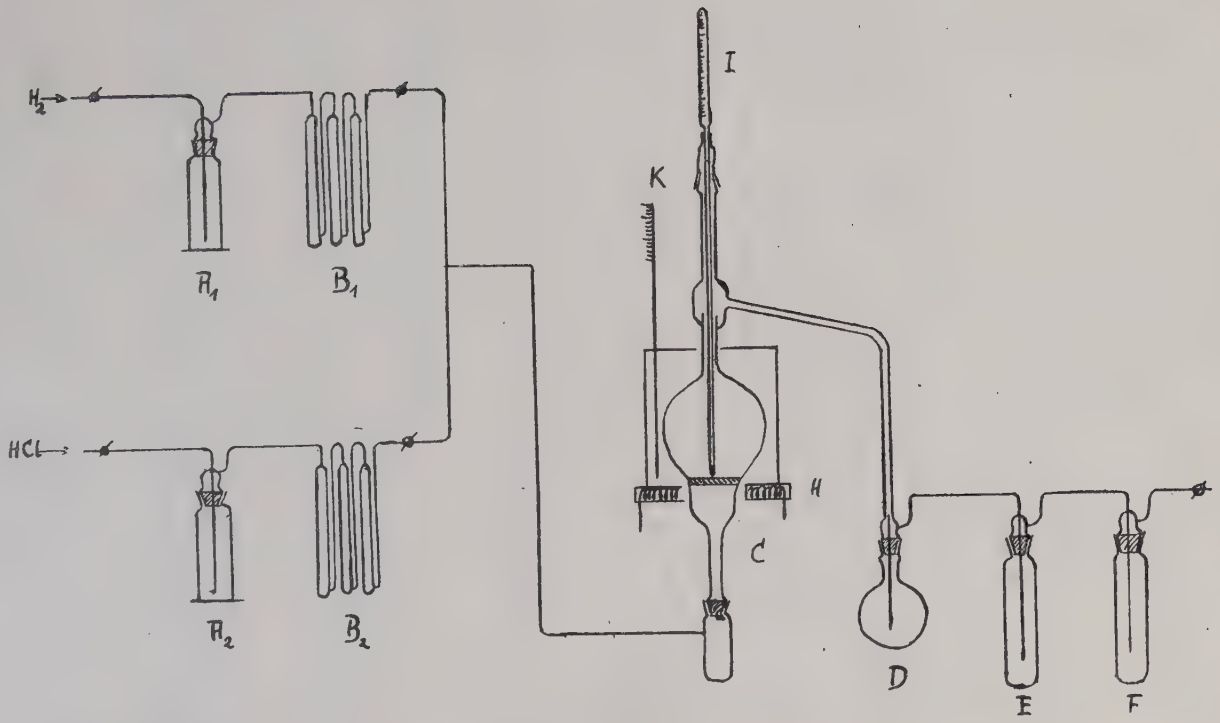


Abb.10: Apparatur zur Umsetzung Si + HCl

In mehreren aufeinanderfolgenden Destillationen wird so erst die schwerstflüchtige Verbindung, dann die nächstflüchtigere Substanz abgetrennt usw. . Dies erfordert jedoch, dass bei jeder einzelnen Destillation der grössere Teil (etwa 4/5) des Gemisches abdestilliert wird. Es kam daher eine Kombination von "Destillation auf reinen Rückstand" und fraktionierter Destillation zur Anwendung, d.h., bei jedem Durchgang wurde eine "Spitze" gesondert aufgefangen. Das übrige Destillat wurde dann erneut in Spitze, Mittelfraktion und Rückstand zerlegt usw. . Die vereinigten "Spitzen" wurden schliesslich nach fraktionierter Kondensation zur Abtrennung von HCl und H_3SiCl nach dem gleichen Verfahren getrennt.

Die Chlorsilangemische wurden in der unter C, I, 2 beschriebenen Apparatur destilliert. Die "Spitzen" wurden in einer besonderen Falle gesammelt, die Mittelfraktion jeweils im Destillationsgefäss der zweiten Kolonne kondensiert. Die Destillationsrückstände wurden entweder in der Destillationsfalle abgenommen oder aus der Apparatur in Ampullen abgefüllt. Hochsiedende Gemische wurden aus einem 20°-Bad bei einer Dephlegmatortemperatur von 10°C destilliert, tiefsiedende aus einem 10°-Bad bei einer Dephlegmatortemperatur von 0.5-1°C.

Die quantitative Trennung eines Gemisches ergab: 2.8 g $SiCl_4$ (2.3%), 101.5 g $HSiCl_3$ (84.0%) und 16.5 g H_2SiCl_2 (13.7%). Spuren von H_3SiCl waren zusammen mit dem HCl durch fraktionierte Kondensation bei -125° bis -115°C abgetrennt worden.

Bei der präparativen Darstellung von Dichlor- und Trichlorsilan wurde auf die Isolierung des Siliciumtetrachlorids verzichtet, d.h., der Rückstand des ersten Durchgangs wurde verworfen.

d) Die 0°-Tensionen von H_2SiCl_2/$HSiCl_3$-Gemischen

Zu 1.2078 g = 11.956 mMol tensionsreinem H_2SiCl_2 in einer Falle (V = 128 ml) wurden nacheinander abgewogene Mengen tensionsreines $HSiCl_3$ kondensiert. Die 0°-Tensionen der so entstandenen Gemische verschiedener Zusammensetzung wurden an einem mit der Falle verbundenen Manometer abgelesen.

Trägt man die 0°-Tensionen der Gemische gegen ihre Zusammensetzung auf, so liegen die gefundenen Werte etwa auf der Geraden, welche die 0°-Tensionen der reinen Stoffe H_2SiCl_2 (549 mm) und $HSiCl_3$ (218 mm) verbindet (siehe Abbildung 11).

Tabelle 3

Zugabe	g $HSiCl_3$	mMol $HSiCl_3$	Gemisch hat Mol% $HSiCl_3$	0^0-Tension (mm)
1	0.0583	0.430	3.44	538.0
2	0.0514	0.379	6.29	527.0
3	0.0911	0.672	10.95	512.0
4	0.1633	1.518	19.93	487.2
5	0.1283	0.947	24.67	470.0
6	0.1559	1.151	29.73	452.4
7	0.3254	2.402	38.37	425.2
8	0.3633	2.682	45.80	400.5
9	0.4320	3.189	52.60	381.3 +)
10	0.6130	4.525	59.77	357.0 +)
11	0.6468	4.775	65.30	338.5 +)
12	1.0863	8.019	71.81	320.8 +)
13	1.3660	10.084	77.19	306.5
14	1.5222	11.236	81.19	301.3
15	3.6865	27.212	86.79	282.5

+) Diese Gemische erstarrten glasig beim Einfrieren (unterkühlte Schmelzen).

Am reinen Dichlorsilan H_2SiCl_2 wurden die in Tabelle 4 wiedergegebenen Tensionen gemessen. Die gefundenen Werte zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Tensionen, die aus der von R.WINTGEN [47] für H_2SiCl_2 aufgestellten Dampfdruckgleichung

$$\log P = 7.8001 - 1378.8 \cdot \frac{1}{T}$$

folgen.

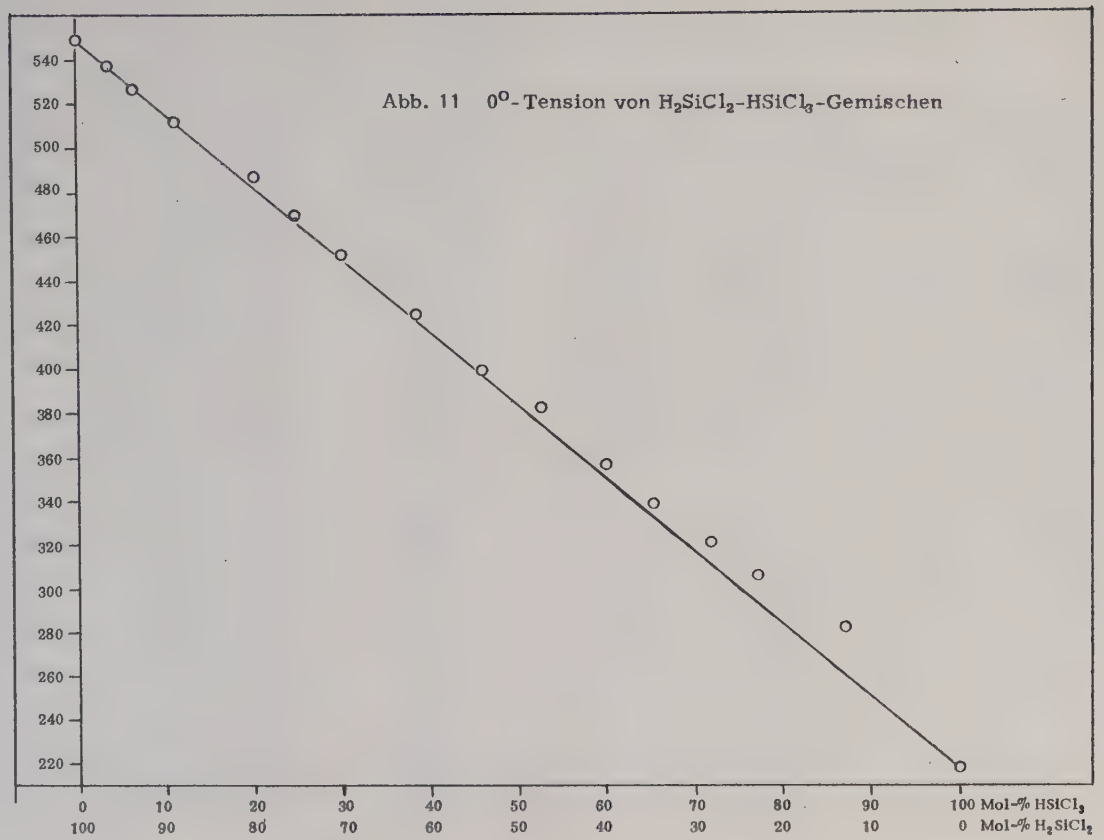


Abb. 11 0^{o}-Tension von H_2SiCl_2-$HSiCl_3$-Gemischen

Tabelle 4

Temp. (°C)	$P_{gef.}$ (mm)	$P_{ber.}$ (mm)	$P_{gef.} - P_{ber.}$ (mm)
-89.7	2.2	1.9	+0.3
-87.0	2.6	2.5	+0.1
-75.8	6.1	6.5	-0.4
-73.0	7.8	8.2	-0.4
-68.9	10.5	11.2	-0.7
-61.7	18.4	19.1	-0.7
-60.0	21.5	21.5	0.0
-57.2	26.3	26.1	+0.2
-53.5	33.2	33.4	-0.2
-48.1	47.1	47.3	-0.2
-44.7	59.3	58.4	+0.9
-42.1	68.2	68.2	0.0

2. Siliciumtetrachlorid

Käufliches $SiCl_4$ (Fa. SCHUCHARD, München) wurde durch Destillation gereinigt. Durch fraktionierte Kondensation wurde HCl entfernt. Zur Verwendung kam $SiCl_4$ mit der 0^0-Tension 78 mm.

3. Hexachlordisilan

Das zu den Hydrolysen verwendete Präparat wurde freundlicher Weise von Dr. A.Neumaier zur Verfügung gestellt, der es nach einer Methode von W.ROMACKER [44,12] dargestellt hatte. Vor der Verwendung wurde das Hexachlordisilan in der HV-Apparatur fraktioniert kondensiert. Bestimmung des bei der alkalischen Hydrolyse entwickelten Wasserstoffs und Titration des Chlorids im Hydrolysat ergaben eine fast 100proz. Reinheit.

4. Dimethyldichlorsilan

Technisches Dimethyldichlorsilan (Fa. WACKER-CHEMIE GmbH) wurde durch Destillation gereinigt. Zur Verwendung kam die bei $70^0/760$ mm übergehende Fraktion.

5. Tetrahydrofuran

Handelsübliches THF wurde wie folgt gereinigt: 2 Ltr. rohes Produkt wurden mit 150 g $FeSO_4$ und 150 g KOH 12 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und dann weitgehend abdestilliert. In das Destillat wurde Natriumdraht eingepresst und wieder 12 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und abdestilliert. Dieser Vorgang musste zweimal wiederholt werden, bis beim Erhitzen keine Harzprodukte mehr auftraten. Das gereinigte THF (Smp.: -108.5°C) wurde über Na-Draht in einer gut verschlossenen Flasche bis zur Verwendung aufbewahrt.

6. Pyridin

Käufliches Pyridin wurde mit KOH vorgetrocknet, mit LiH 8 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und dann abdestilliert.

7. Tert.Butanol

500 ml des käuflichen Alkohols wurden mit ca. 8 g Natrium zum Rückfluss erhitzt, bis die Alkoholatbildung zu Ende war. Anschliessend wurde destilliert.

8. Lithiumboranat

Nach O.KLEJNOT [45] wurde $LiBH_4$ durch Einleiten von B_2H_6 in eine Suspension von LiH in Äther dargestellt. B_2H_6 wird dabei aus Borfluorid-Diäthylätherat und LiH dargestellt. Als Katalysator dient $LiBH_4$.

IV. Darstellung von $(H_2Si_2O_3)_x$ und Si_2O_3

Versuch 1: Hydrolyse von $HSiCl_3$

Zweck: Darstellung von $(H_2Si_2O_3)_x$

Apparatur: Schliff-Falle mit Rührmagnet an der HV-Apparatur.

Einsatz: 32.07 mMol $HSiCl_3$,
48.00 mMol H_2O,
80 ml Äther.

Durchführung: Das Lösungsmittel wurde in einer Falle auf -80° gekühlt und unter kräftigem Rühren aus einer Mikrobürette die berechnete Menge Wasser zugetropft, so dass kleine Eiskügelchen entstanden. Die Falle wurde an die HV-Apparatur angeschlossen und evakuiert. Aus einer Wägefalle wurde $HSiCl_3$ in die mit fl.

Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Anschliessend wurde aufgetaut. Sobald der Äther flüssig war, wurde gerührt. Schon bevor sich die Lösung bis auf 0^0 erwärmt hatte, war das Eis verschwunden. Die klare 0.466molare $HSiCl_3$-Lösung wurde 2 Std. lang bei RT gerührt. Danach wurden aus einem -40^0-Bad Äther und HCl in eine Falle mit meth. KOH abgezogen. Als etwa die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert war, machte sich eine Viskositätszunahme der Lösung bemerkbar. An der Fallenwand verblieb an den Stellen, die zuerst mit Lösung bedeckt gewesen waren, ein Film von $(H_2Si_2O_3)_x$, dessen Dicke der Konzentrationszunahme entsprechend von oben nach unten zunahm. Zum Schluss verblieb am Boden der Falle ein glasiger Festkörper, der sehr spröde und farblos war. Um das Lösungsmittel möglichst weitgehend daraus zu vertreiben, wurde die Falle 30 min lang mit einem Wasserbad erhitzt. Dabei löste sich der Film von der Fallenwand in Form von "Blättchen" ab. Im abdestillierten Äther befanden sich 94.80 mMol Cl (98.5%).

Analysen: Zur Wasserstoffbestimmung wurde das Produkt mit verd. NaOH zersetzt und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Für die Siliciumbestimmung wurde die Substanz in einer Schale mit NaOH gelöst, mit HCl abgeraucht und das gebildete SiO_2 bestimmt. Bei der Chloridbestimmung wurde die Einwaage in NaOH gelöst, dann neutralisiert und titriert.

1. Wasserstoff: Einwaage: 126.0 mg,
   gefunden: 2.320 mMol H = 2.339 mg H = 1.856% H,
   berechnet: 1.898% H.
2. Silicium: Einwaage: 165.9 mg,
   gefunden: 182.8 mg SiO_2 = 85.45 mg Si = 51.51% Si,
   berechnet: 52.96% Si.
3. Chlorid: Einwaage: 68.9 mg,
   Umschlag nach Zugabe von 1 Tropfen 0.1n $AgNO_3$-Lösung:
   Die Substanz war chloridfrei.

   Verhältnis H : Si = 1.840 : 1.834 = 1 : 0.997.

Eine Röntgenbeugungsaufnahme der Verbindung zeigte keine Interferenzlinien.

Ergebnis: Bei der Hydrolyse von $HSiCl_3$ in Äther entsteht ein farbloses amorphes Produkt, das 97.8 Gew.% "$H_2Si_2O_3$" enthält. Die restlichen 2.2 Gew.% entfallen auf eingeschlossenes Lösungsmittel (vgl. Versuch 10).

Versuche 2-8: Hydrolyse von $HSiCl_3$

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse von Hydrolysen bei wechselnder Konzentration und mit verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefasst. In Spalte 5 ist der jeweilige $H_2Si_2O_3$-Gehalt der Hydrolyseprodukte (in Gew.%) angegeben, der nach dem Wasserstoffgehalt der Substanzen berechnet wurde.

Tabelle 5

Versuch Nr.	Lösungsmittel	$HSiCl_3$-Konzentration Mol/l	Hydrolyseprodukt	
			% H	% $H_2Si_2O_3$
2	Äther	0.365	1.714	90.3
3	Äther	0.247	1.802	94.9
4	Äther	0.441	1.810	95.3
5	Äther	0.231	1.876	98.9
6	Äther + Aceton (12:1)	0.389	1.859	97.9
7	Äther + THF (16:1)	0.365	1.729	91.1
8	Pentan	0.465	1.898	100.0

Zur Durchführung:

Versuche 2-4: Wie Versuch 1.

Versuch 5: Zu einer Lösung von $HSiCl_3$ in Äther in einem Dreihalskolben wurde unter Turbinieren ein Wasser-Äthergemisch getropft.

Versuch 6: Zu einer Lösung von $HSiCl_3$ in einer Falle an der HV-Apparatur wurde eine Lösung von Wasser in Äther-Aceton getropft.

Versuch 7: $HSiCl_3$ wurde auf eine Lösung von Wasser in Äther-THF kondensiert.

Versuch 8: $HSiCl_3$ wurde auf ein Wasser-Pentangemisch kondensiert. Das Reaktionsprodukt fiel schon beim Erwärmen des Gemisches auf über 0^0 aus.

In allen Versuchen wurden $HSiCl_3$ und H_2O im Molverhältnis 2 : 3 umgesetzt. Die Reaktionsprodukte der Versuche 2-7 waren glasige, farblose Substanzen. Versuch 8 ergab ein lockeres weisses Pulver.

Ergebnis: Die Hydrolyse von Trichlorsilan mit Wasser (Molverhältnis 2:3 in Äther sowie in Gemischen von Äther mit Aceton oder THF liefert Produkte, die zu 90-99% aus $(H_2Si_2O_3)_x$ bestehen. Reines $(H_2Si_2O_3)_x$ wurde durch Hydrolyse in

Pentan erhalten. Während in Äther das Reaktionsprodukt erst unlöslich wird, wenn Äther und Chlorwasserstoff vollkommen abdestilliert sind, fällt es in Pentan sofort aus, sobald Trichlorsilan mit Wasser reagiert.

Versuch 9: Pyrolyse von $(H_2Si_2O_3)_x$

Zweck: Darstellung von Si_2O_3.

Apparatur: Waagrechtes Quarzrohr, an einem Ende mit Schliffkappe verschlossen, am anderen Ende über eine Schliffverbindung an die HV-Apparatur angeschlossen. Heizung mit einem elektrischen Röhrenofen. Temperaturmessung mit einem Thermoelement zwischen Quarzrohr und Ofenwandung. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Regeltransformator eingestellt. Während des Versuchs war das Quarzrohr mit einer Falle und einem Manometer der HV-Apparatur verbunden.

a) Erhitzen bis 750^0

Einsatz: 476.8 mg des Hydrolyseprodukts von Versuch 1.

Durchführung: Die abgewogene Substanz wurde in einem Quarzschiffchen in das Reaktionsrohr gebracht. Das Rohr wurde verschlossen und evakuiert. Anschliessend wurde erhitzt (Druck-Temperaturverlauf siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

Minuten	T°C	P mm	% H
0	25	0	-
50	250	1	1.4
60	310	4	5.7
70	390	6.5	9.3
80	455	8.5	12.2
90	500	20	28.6
100	530	27	38.6
110	595	43	61.5
120	640	51	73.0
130	690	61	87.3
140	750	66.5	95.2
150	740	69	98.7
160	740	70	100.2
170	750	71	101.6
180	750	71	101.6

Nach 180 min wurde der entstandene Wasserstoff getöplert. Die Substanz wurde noch 30 min länger auf 750° erhitzt, wobei kein Wasserstoff mehr abgespalten wurde.

Die Pyrolyse ergab 4.435 mMol H_2, das sind 101.6% der berechneten Menge von 4.364 mMol H_2. Das Pyrolyseprodukt war rotbraun und hatte eine Dichte von 1.822 $g \cdot cm^{-3}$. Beim Erhitzen hatte sich die äussere Form des Ausgangsmaterials nicht verändert. Eine röntgenspektrographische Untersuchung des Produkts ergab ein unscharfes K_α-Dublett des Siliciums. Eine Debye-Scherrer-aufnahme der Substanz zeigte keine Interferenzen.

b) Erhitzen bis 960°

Einsatz: 190.1 mg des Hydrolyseprodukts von Versuch 1.

Durchführung: Analog Versuch 9a. Im Verlauf von 150 min wurde von RT bis 950° erhitzt und die Temperatur darauf innerhalb von 20 min bis 960° gesteigert, wobei der Wasserstoffdruck nicht mehr anstieg.

Bei der Pyrolyse entstanden 1.751 mMol H_2. Dies entspricht 106.0% der berechneten 1.740 mMol H_2.

Das Pyrolyseprodukt zeigte bei der röntgenspektrographischen Untersuchung ein unscharfes K_α-Dublett des Siliciums.

Ergebnis: Durch Erhitzen im Vakuum auf 750°C kann aus $(H_2Si_2O_3)_x$ der gesamte Wasserstoff abgespalten werden. Bei der Pyrolyse zerfällt ein Teil des eingeschlossenen Äthers. Die Zersetzungsprodukte verursachen eine etwas zu grosse Ausbeute an Wasserstoff.

Versuch 10: Pyrolyse von $(H_2Si_2O_3)_x$

Zweck: Nachweis des eingeschlossenen Äthers.

Apparatur: Einseitig geschlossenes Quarzrohr, über Schliffverbindung an die HV-Apparatur angeschlossen. Bis 505° wurde in einem Aluminiumblock mit Hochtemperaturthermometer erhitzt. Danach wurde das Quarzrohr ohne Temperaturkontrolle direkt mit einem Teclu-Brenner geheizt. Während des Versuches war das Quarzrohr mit einer Falle und einem Manometer der HV-Apparatur verbunden. Die Falle wurde mit fl. Luft gekühlt.

Einsatz: 579.1 mg des Hydrolyseproduktes aus Versuch 4.

Durchführung: Im Verlauf von 40 min wurde bis 500° erhitzt und anschliessend die Temperatur 95 min lang zwischen 500° und 510° gehalten (Druck-Temperatur-

verlauf siehe Tabelle 7). Nach insgesamt 135 min wurde der Aluminiumblock abgenommen und der abgespaltene Wasserstoff durch die gekühlte Falle abgepumpt.

Tabelle 7

min	T°C	P mm	% H	min	T°C	P mm	% H
0	20	0	-	45	498	48	43.3
5	207	0	-	48	498	50	45.0
10	285	5	4.5	50	502	53	47.7
15	345	8	7.2	55	504	54	48.6
20	380	10.5	9.5	60	507	56	50.5
25	414	12	10.8	65	508	59	53.2
30	452	18	16.2	70	510	60	54.0
33	466	25	22.5	75	507	62.5	56.3
36	494	35	31.5	80	509	63	56.8
39	499	41	36.9	120	504	65	58.6
42	499	45	40.5	135	500	65.5	58.9

Das gebildete bernsteingelbe Produkt wurde nun mit freier Flamme weiter erhitzt, bis kein Wasserstoff mehr abgegeben wurde:

Tabelle 8

min		P mm
0		0
3		7
7	Rotglut	26
11		34
15		35
17		39
21	Gelbglut	42
25		43
29		44.5
33	noch gesteigert	44.5
37		46
41		46

Im ersten Teil der Pyrolyse (Tabelle 7) waren 3.063 mMol H_2 entstanden. In der gekühlten Falle befanden sich 17.1 mg Kondensat (2.95% des Gewichtes der Ausgangsverbindung). Eine gasvolumetrische Bestimmung ergab MG = 75.5. Die Substanz war demnach Äther (MG = 74.12).

Im zweiten Teil der Pyrolyse (Tabelle 8) entstanden 2.366 mMol H_2. In der vorgeschalteten Falle wurde kein Äther mehr kondensiert.

Wasserstoffbilanz:

bis 500°	3.063 mMol H_2	= 58.92%
bis zum Ende	2.366 mMol H_2	= 45.61%
gefunden:	5.429 mMol H_2	= 104.53%
berechnet:	5.199 mMol H_2	= 100.00%.

Beim Erhitzen trat ein Substanzverlust von 35.9 mg (6.2%) ein. Der berechneten Menge Wasserstoff entspricht eine Gewichtsabnahme von 10.5 mg. 17.1 mg Äther wurden kondensiert und bestimmt. In der Bilanz fehlen somit 35.9-10.5-17.1=8.3 mg Substanz, während bei der Wasserstoffbestimmung 5.429-5.199 = 0.23 mMol zuviel gefunden wurden. Der im Produkt enthaltene Äther hat sich offensichtlich zum Teil zersetzt. Die Zersetzungsprodukte (C_2H_4, CH_4, CO) wurden zusammen mit dem Wasserstoff abgepumpt.

Analyse: Das Pyrolyseprodukt wurde mit Na_2CO_3 geschmolzen. Es löste sich unter Feuererscheinung in der Schmelze. Nach dem Aufschluss wurde die Kieselsäure wie üblich mit HCl gefällt.

Silicium: Einwaage: 58.7 mg,
gefunden: 65.9 mg SiO_2 = 30.8 mg Si = 52.49% Si,
berechnet für Si_2O_3: 53.92% Si.

Es wurde versucht, das Produkt im HV in einer Ätznatronschmelze aufzulösen und den nach

$$Si_2O_3 + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,Na_2SiO_3 + H_2O + H_2 \qquad (56)$$

entstehenden Wasserstoff zu messen. Die Schmelze wurde in einem kleinen Nickeltiegel vorgenommen, der sich in einer Falle an der HV-Apparatur befand. Die Falle wurde mit einem Metallbad erhitzt. Die Methode erwies sich jedoch als unbrauchbar für analytische Zwecke: Es wurden Werte erhalten, die zwischen 77% und 94% des berechneten H_2 schwankten.

Ergebnis: Das Siloxan $(H_2Si_2O_3)_x$ gibt den eingeschlossenen Äther bei der Pyrolyse nur zum Teil unzersetzt ab. Der Rest ist so fest eingebaut, dass erst die Spaltprodukte des Äthers entweichen können.

Versuch 11: Hydrolyse von Si_2Cl_6

Zweck: Darstellung von "Silico-oxalsäure" $H_2Si_2O_4$ und ihrem Anhydrid Si_2O_3.

Apparatur: Wie in Versuch 1.

Einsatz: 14.18 mMol Si_2Cl_6,
44.41 mMol H_2O,
50 ml Äther,
Verhältnis $Si_2Cl_6 : H_2O = 1 : 3.19$.

Durchführung: Aus einer Wägefalle wurde Hexachlordisilan im HV auf Äther kondensiert (Temperatur des fl. Stickstoffs), der das Wasser als kleine Eiskügelchen enthielt. Anschliessend wurde aufgetaut und gerührt, sobald der Äther geschmolzen war. Eis und festes Si_2Cl_6 lösten sich klar in Äther und waren bereits verschwunden, bevor die Temperatur der Lösung nach 20 min 0^0 erreichte. Die Lösung trübte sich nun, und nach weiteren 10 min erstarrte das ganze Gemisch zu einer Gallerte. Nach 3 Std. bei RT wurden Äther und HCl im HV abdestilliert. Die Temperatur des dabei verwendeten Bades wurde langsam von -40^0 bis auf RT gesteigert. Zuletzt wurde die Reaktionsfalle 1 Std. im Wasserbad auf 100^0 erhitzt.

Das amorphe Hydrolyseprodukt war rein weiss und sehr spröde. Es löste sich unter Wasserstoffentwicklung in wässriger KOH.

Analyse: Einwaage: 118.1 mg,

1. Wasserstoff: 0.857 mMol H_2,
   dies entspricht: 1.714 mMol Si = 48.14 mg Si = 40.77% Si,
   berechnet für Si_2O_3: 53.92% Si.
2. Chlorid: 11.70 mg Cl = 9.91% Cl.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Si_2Cl_6 mit H_2O im Molverhältnis 1 : 3 entsteht ein amorphes Produkt, das sich unter Wasserstoffentwicklung in Lauge löst. Der analytisch gebildete Wasserstoff entspricht einer Substanz mit 75.6% Si_2O_3-Gehalt. Das Si_2Cl_6-Hydrolyseprodukt enthält noch 9.91% Chlor. Demnach ist bei Anwendung eines Molverhältnisses $Si_2Cl_6 : H_2O = 1 : 3$ eine vollständige Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen unmöglich.

Versuch 12: Hydrolyse von Si_2Cl_6 mit H_2O im Überschuss

Zweck: Darstellung eines chloridfreien Hydrolyseproduktes.

Apparatur: Wie in Versuch 1.

Einsatz: 9.29 mMol Si_2Cl_6,
36.08 mMol H_2O,
40 ml Äther,
Verhältnis $Si_2Cl_6 : H_2O = 1 : 3.88$.

Durchführung: Analog Versuch 11.

Analyse: Einwaage: 135.2 mg,

1. Wasserstoff: 1.186 mMol H_2,
dies entspricht: 2.372 mMol Si = 66.63 mg Si = 49.28% Si,
berechnet für Si_2O_3: 53.92% Si,
berechnet für $H_2Si_2O_4$: 45.97% Si.

2. Chlorid: Das Hydrolysat war chloridfrei.

Ergebnis: Die Hydrolyse von Si_2Cl_6 mit H_2O im Überschuss liefert ein chloridfreies wasserhaltiges Präparat. Daraus kann durch Erhitzen auf 100° im HV das Lösungsmittel und überschüssiges Wasser nicht vollkommen entfernt werden. Offensichtlich können sich aus sterischen Gründen nicht alle Si-O-Si-Bindungen ausbilden, so dass die Substanz eine Anzahl freier Hydroxylgruppen enthält. Die Analyse entspricht einer Substanz mit 91.4% Si_2O_3-Gehalt.

Versuch 13: Hydrolyse von Si_2Cl_6

Zweck: Darstellung eines lösungsmittelfreien Hydrolyseproduktes.

Apparatur: Wie in Versuch 1.

Einsatz: 19.65 mMol Si_2Cl_6,
77.70 mMol H_2O,
80 ml Äther,
Verhältnis $Si_2Cl_6 : H_2O = 1 : 3.95$.

Durchführung: Zunächst analog Versuch 11. Als die leichtflüchtigen Bestandteile bei -40° bis +100° weitgehend abdestilliert waren, wurde die Reaktionsfalle im Ölbad weiter auf 200° erhitzt. Etwa 5 min, nachdem diese Temperatur erreicht war, erfolgte unter Feuererscheinung eine schlagartige Reaktion, wobei die mit Spiralfedern gehaltene Schliffverbindung der evakuierten Apparatur auseinander gedrückt wurde. Das ursprünglich weisse Reaktionsprodukt war danach braun.

Die eingedrungene Luft wurde abgepumpt und das Produkt noch einmal 30 min lang auf 240-245° erhitzt.

Analysen:

1. Wasserstoff: Bei 22stündiger Einwirkung von wässriger KOH ging die Substanz nur teilweise in Lösung: Das gebildete SiO_2 wurde von der Lauge nicht gelöst. Daher konnte das darin eingeschlossene Si mit KOH keinen Wasserstoff entwickeln.
   Einwaage: 212.9 mg,
   gefunden: 0.308 mMol H_2 = 15.1%,
   berechnet für Si_2O_3: 2.044 mMol H_2 = 100 %.

2. Silicium: Die Substanz wurde mit Na_2CO_3 aufgeschlossen.
   Einwaage: 53.1 mg,
   gefunden: 58.1 mg SiO_2 = 27.22 mg Si = 51.15% Si,
   berechnet für Si_2O_3: 53.92% Si.

Ein Pulverdiagramm der Substanz zeigte drei schwache Interferenzlinien des elementaren Siliciums.

Ergebnis: In einer heftigen Reaktion zerfällt die durch Hydrolyse von Si_2Cl_6 entstandene "Silico-oxalsäure" beim Erhitzen auf 200° in Silicium und Siliciumdioxyd.

V. Darstellung von $(H_2SiO)_x$ und SiO

Versuch 14: Hydrolyse von H_2SiCl_2 in Äther

Zweck: Darstellung von $(H_2SiO)_x$.

Apparatur: Wie in Versuch 1.

Einsatz: 64.75 mMol H_2SiCl_2, tensionsrein,
69.38 mMol H_2O,
80 ml Äther.

Durchführung: Unter Kühlung mit fl. Stickstoff wurde die in einer Ampulle abgewogene Menge H_2SiCl_2 im HV auf den Äther destilliert (fl. Stickstoff), der die berechnete Menge Wasser als Eis enthielt. Anschliessend wurde der Inhalt der Falle allmählich mit dem Fön erwärmt. Sobald der Äther geschmolzen war, wurde gerührt. Nach 25 min erreichte das Gemisch 0°. Etwa 5 min vorher hatten sich die Eispartikel völlig aufgelöst. Die klare Lösung wurde 90 min bei RT gerührt, dann mit fl. Stickstoff eingefroren und der entstandene Wasserstoff getöplert:

Bei der Umsetzung waren durch Hydrolyse 3.34 mMol H_2 entstanden. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden erst aus einem -30°-Bad, dann bei RT abdestilliert. Dabei entstanden 0.24 mMol H_2. In der Reaktionsfalle blieb eine sehr viskose Lösung zurück, die langsam Wasserstoff abgab. Nach 48 Std. befanden sich über dem Produkt 0.94 mMol H_2. Das Produkt war zu einer gummiartigen Masse erstarrt (Rückstand I). Es wurde im Wasserbad 30 min lang auf 100° erhitzt. Dabei wurden noch flüchtige Anteile abgegeben, es entstand jedoch kein Wasserstoff mehr.

Von dem erhaltenen farblosen spröden Produkt (Rückstand I) konnten 1.455 g aus der Falle entnommen werden. Die in der Falle und am Rührmagneten haftenden Reste wurden im HV mit verd. KOH zersetzt und der entstandene Wasserstoff gemessen: 13.16 mMol H_2.

Analyse:

1. Wasserstoff: Einwaage: 60.5 mg,
   gefunden: 2.379 mMol H = 2.398 mg H = 3.964% H,
   berechnet für H_2SiO: 4.372% H.
2. Silicium: Einwaage: 104.7 mg,
   gefunden: 131.4 mg SiO_2 = 61.43 mg Si = 58.72% Si,
   berechnet für H_2SiO: 60.92% Si.
3. Chlorid: Qualitative Probe negativ.
   Verhältnis H : Si = 3.933 : 2.095 = 1.881 : 1.

Nimmt man für den in der Falle verbliebenen Rest die gleiche Zusammensetzung an, so errechnet sich aus der bei der Zersetzung erhaltenen Wasserstoffmenge von 13.16 mMol ein Substanzgewicht von 0.335 g. Bei der Umsetzung entstanden also insgesamt 1.455 g + 0.335 g = 1.790 g Produkt, das bis 100° im HV nicht flüchtig ist. Nach der Si-Analyse handelte es sich dabei um 37.42 mMol Siliciumverbindung (57.8% der Ausgangsverbindung). Im Hydrolyseprodukt fehlen nach dem analytisch gefundenen Verhältnis H : Si $37.42 \cdot 0.119 = 4.45$ mMol H_2 zum Verhältnis H : Si = 2 : 1. Bei der Hydrolyse, bei der Destillation und beim Aufbewahren der Substanz wurden 4.52 mMol H_2 gebildet.

Über den abdestillierten Anteilen sammelte sich beim Stehen wieder Wasserstoff an. Nach 4 Tagen wurde erneut wie oben destilliert (Destillat I). Es verblieb eine viskose Flüssigkeit als Rückstand, die unter Gasabgabe innerhalb von 12 Std. erstarrte (Rückstand II). Bei der Aufbewahrung der Ätherlösung, bei der Destillation und beim Stehen des Produktes entstanden insgesamt 1.57 mMol H_2. Das

feste Produkt (Rückstand II) wurde alkalisch zersetzt und ergab dabei 9.31 mMol H_2. Das Hydrolysat war frei von Chlorid. Der hier erfasste Hydrolysewasserstoff entspricht (1.57 + 9.31): 2 = 5.44 mMol H_2SiO (8.4% des angewandten H_2SiCl_2).

Das Destillat (Destillat I) ergab bei alkalischer Zersetzung 41.63 mMol H_2. Der Hydrolysewasserstoff entspricht 41.63 : 2 = 20.81 mMol H_2SiO bzw. H_2SiCl_2 (32.1%). Das Hydrolysat enthielt 129.4 mMol Cl (99.9%).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dichlorsilan mit Wasser in Äther wird nicht nur die Si-Cl-Bindung, sondern teilweise auch die Si-H-Bindung angegriffen. Aus dem Reaktionsgemisch kann ein Teil der Hydrolyseprodukte (100.0-57.8 = 42.2%) im HV beim Erwärmen auf 100° abdestilliert werden. Der flüssige Destillationsrückstand erstarrt beim Stehen zu einer gummiartigen Masse. Dem festen Reaktionsprodukt fehlt ebensoviel Wasserstoff zum Verhältnis H : Si = 2 : 1, als bei der Reaktion durch Hydrolyse der Si-H-Bindung entstanden ist.

Versuch 15: Butanolyse von H_2SiCl_2 in Pentan

Zweck: Darstellung von $(H_2SiO)_x$.

Apparatur: Bombenrohr.

Einsatz: 57.4 mMol H_2SiCl_2, tensionsrein,
57.5 mMol t-C_4H_9OH,
40 ml Pentan.

Durchführung: Pentan und tert.Butanol wurden nacheinander in das Bombenrohr destilliert und durch Auftauen miteinander vermischt. Unter Kühlung mit fl.Stickstoff wurde Dichlorsilan aufkondensiert. Das Bombenrohr wurde zugeschmolzen und anschliessend auf RT erwärmt. Beim Auftauen bildeten sich zwei Phasen: Unter dem Pentan befanden sich etwa 4 ml schwerere Flüssigkeit. Das Bombenrohr wurde 20 min geschüttelt, bis die Lösung homogen war. Das geschlossene Rohr blieb 20 Std. bei RT stehen.

Beim Öffnen an der HV-Apparatur wurden 0.34 mMol Wasserstoff gefunden. Aus einem -60°-Bad wurden die flüchtigen Substanzen durch ein -130°-Bad in eine mit fl. Stickstoff gekühlte Falle (Destillat I) abgezogen. Im Reaktionsrohr blieben etwa 2 ml sehr viskoser Flüssigkeit zurück (Rückstand I), die nach 2 Tagen unter Abgabe von 1.67 mMol Wasserstoff in ein gummiartiges farbloses Produkt übergegangen war. Beim Versuch, dieses in Pentan zu lösen, nahm es zwar unter Quellung wieder Lösungsmittel auf, löste sich aber nicht. Das Bombenrohr wurde geöffnet, Pentan und Produkt in ein Kölbchen gebracht und das

Pentan auf dem Wasserbad abdestilliert. Anschliessend wurde 1 Std. lang unter Erhitzen mit dem Fön am HV abgepumpt. Dabei entstand kein Wasserstoff. Die trockene Substanz wog 1.0933 g.

Die bei -140° kondensierten flüchtigen Produkte wurden nach 5 Tagen noch einmal aus einem -60°-Bad durch ein -130°-Bad (Destillat III) in fl. Stickstoff (Destillat II) destilliert. Dabei blieb eine geringe Menge schwerflüchtiger Substanz in der Falle zurück (Rückstand II).

Destillat I wurde auf meth. KOH destilliert. Beim Auftauen entstanden 2.84 mMol H_2. Das Hydrolysat enthielt 1.35 mMol Si und 52.61 mMol Cl.

Destillat II entwickelte bei der alkalischen Zersetzung 17.21 mMol H_2. Ausserdem wurden 8.56 mMol Si und 5.32 mMol Cl gefunden. Das Verhältnis H : Si : Cl war 1.99 : 1 : 0.62.

Destillat III enthielt neben der Hauptmenge Pentan und tert.Butylchlorid 25.56 mMol H, 12.61 mMol Si und 3.30 mMol Cl.

Rückstand I enthielt nach der H- und Si-Analyse 43.40 mMol H und 23.41 mMol Si.

Rückstand II ergab bei alkalischer Zersetzung 6.99 mMol H_2. Im Solvolysat befanden sich 3.36 mMol Si, aber kein Cl.

Analyse des festen Produkts (Rückstand I):

Einwaage: 107.7 mg,

1. Wasserstoff:

   gefunden: 4.285 mMol H = 4.316 mg H = 4.010% H,

   berechnet für H_2SiO: 4.372% H.

2. Silicium:

   gefunden: 138.6 mg SiO_2 = 64.79 mg Si = 60.15% Si,

   berechnet für H_2SiO: 60.92% Si.

   Verhältnis H : Si = 3.978 : 2.142 = 1.856 : 1.

Der qualitative Nachweis von Chlorid war negativ.

Bilanz: gefunden: 98.01 mMol H = 85.5%,

49.29 mMol Si = 85.9%,

61.23 mMol Cl = 53.5%.

Die Differenz zu 100% bei H und Si entsteht dadurch, dass das feste Produkt nicht quantitativ erfasst werden konnte.

Diskussion: Da nur 53.3% und nicht 100% des Chlors der Ausgangsmenge als HCl bzw. hydrolysierbares Cl gefunden wurde, ist die Reaktion von H_2SiCl_2 mit BuOH zu 93.4% nicht nach $H_2SiCl_2 + 2\ BuOH \longrightarrow H_2Si(OBu)_2 + 2\ HCl$, sondern nach

$$H_2SiCl_2 + BuOH \longrightarrow H_2SiO + BuCl + HCl \qquad (57)$$

verlaufen.

Das erhaltene feste Produkt bestand nach der Silicium-Analyse aus 23.41 mMol Siliciumverbindung (41.7% der Ausgangsverbindung). In den flüchtigen Bestandteilen befanden sich nach dem gefundenen Wasserstoff 52.60 : 2 = 26.30 mMol Siliciumverbindung (45.8% der Ausgangsverbindung). Davon bestanden die im Destillat II enthaltenen 17.21 : 2 = 8.60 mMol mindestens zum Teil aus einer hochflüchtigen H_2Si-Verbindung, deren Sdp. in der Grössenordnung von 10-20°C lag.

Ergebnis: Setzt man Dichlorsilan mit tert.Butanol im Molverhältnis 1 : 1 in Pentan um, so entstehen Siloxane $(H_2SiO)_n$, tert.Butylchlorid und Chlorwasserstoff. Die Verbindung H_2SiO bildet zunächst niedere, lösliche Polymere $(H_2SiO)_n$. Sobald das Lösungsmittel abdestilliert ist, gehen diese im Verlauf von 1 bis 2 Tagen, offensichtlich durch Säurekatalyse, unter Abspaltung von Wasserstoff in ein gummiartiges Produkt über. 45.8 Mol% der eingesetzten H_2Si-Verbindung destillieren zusammen mit dem Lösungsmittel ab. Auf Grund der Flüchtigkeit besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass diese destillierbaren Verbindungen zum Teil aus monomerem Prosiloxan H_2SiO bestehen.

Versuch 16: Pyrolyse von $(H_2SiO)_x$

Zweck: Darstellung von SiO.

Apparatur: Einseitig geschlossenes Quarzrohr an der HV-Apparatur. Heizung im ersten Teil der Reaktion mit Aluminiumblock. Temperaturkontrolle mit Hochtemperaturthermometer. Im zweiten Teil wurde mit einem Teclu-Brenner direkt erhitzt.

Einsatz: 708.0 mg des Produktes aus Versuch 15.

Durchführung: Während des Erhitzens wurde das entstehende Gas laufend abgepumpt. In Tabelle 9 sind die gemessenen Temperaturen und die am Messvolumen der Töplerpumpe (V = 915 ml) gemessenen Drucke wiedergegeben.

Tabelle 9

Zeit min	Temp. °C	Druck mm	Zeit min	Temp. °C	Druck mm
0	25	0	70	418	69
14	260	0 +)	85	420	76
20	282	12	95	430	78
30	298	18.5	115	478	88
45	392	45	125	478	88

+) Beginn der Gasentwicklung.

Bis 478° hatten sich 4.422 mMol Gas entwickelt (62.29% des insgesamt entwickelten Gases). Nun wurde der Aluminiumblock abgenommen und das jetzt gelbbraune Produkt 1 Std. lang auf Gelbglut (~1100°) erhitzt, wobei weitere 1.947 mMol Gas entstanden (37.71%). Beim Abpumpen des Gases aus dem Messvolumen explodierte es am Austrittsstutzen der Ölpumpe: Das für Wasserstoff gehaltene Gas bestand zum Teil aus Silan, das von der Hg-Pumpe durch die beiden mit fl. Luft gekühlten Schutzfallen gesaugt worden war. Da die Pumpe nach der Bestimmung kein Gas mehr förderte, kann angenommen werden, dass alles SiH_4 erfasst wurde. Insgesamt waren bei der Reaktion 4.422 + 1.947 = 6.369 mMol Gas gefunden worden.

Während des Erhitzens destillierte ein Teil des eingesetzten $(H_2SiO)_x$ - offensichtlich unzersetzt - in die HV-Apparatur, wo es einen dünnen farblosen Belag auf der Glaswand bildete. Die abdestillierten Anteile konnten nicht erfasst werden. In der Falle blieben 358.7 mg festes rotbraunes Produkt (50.66% des Gewichts der Ausgangsverbindung) als Rückstand.

Auf 100 mg eingesetzte Substanz entstanden 50.66 mg Siliciumoxyd und 0.899 mMol Gas.

Analyse: Die Substanz wurde mit Na_2CO_3 aufgeschlossen. Sie reagierte dabei heftig mit dem Carbonat.

Silicium: Einwaage: 109.8 mg,
gefunden: 143.5 mg SiO_2 = 67.08 mg Si = 61.09% Si,
berechnet für SiO: 63.71% Si.

Diskussion: Aus dem Wasserstoffgehalt des eingesetzten Hydrolyseprodukts errechnet sich eine Zusammensetzung aus 85.37 Gew.% H_2SiO und 14.63 Gew.% $H_2Si_2O_3$. 708 mg der Substanz bestanden demnach aus

604.4 mg = 13.108 mMol H_2SiO und
103.6 mg = 0.975 mMol $H_2Si_2O_3$.

Nach dem Siliciumgehalt setzte sich das Pyrolyseprodukt aus 73.24 Gew.% SiO und 26.76 Gew.% Si_2O_3 zusammen. Dementsprechend müssen in 358.7 mg des erhaltenen Siliciumoxyds

262.7 mg = 5.969 mMol SiO und
96.0 mg = 0.921 mMol Si_2O_3

enthalten sein.

Im Pyrolyseprodukt wurde somit fast die gleiche Menge Si_2O_3 gefunden (0.921 mMol), die aus dem $H_2Si_2O_3$ entstehen sollte (0.975 mMol). Es kann daher mit Sicherheit angenommen werden, dass kein $H_2Si_2O_3$ aus dem Reaktionsgefäss abdestilliert ist. Der $H_2Si_2O_3$-Anteil wurde nach

$$H_2Si_2O_3 \longrightarrow H_2 + Si_2O_3 \qquad (2)$$

in Wasserstoff und Disilicium-trioxyd gespalten, während der H_2SiO-Anteil nach

$$H_2SiO \longrightarrow H_2 + SiO \qquad (26)$$

unter Abgabe von Wasserstoff in Siliciummonoxyd überging. Sofern nur diese beiden Reaktionen bei der Pyrolyse abgelaufen wären, sollten nach Gleichung 2 0.921 mMol H_2 und nach Gleichung 26 5.969 mMol H_2 entstehen, zusammen 6.890 mMol H_2. Das sind jedoch 0.521 mMol mehr als tatsächlich gefunden wurden.

Das Auftreten von Silan im abgespaltenen Wasserstoff könnte man mit einer Disproportionierung von H_2SiO in Silan und Siliciumoxyhydrid nach

$$3\ H_2SiO \longrightarrow SiH_4 + H_2Si_2O_3 \qquad (27)$$

erklären. Das dabei anfallende $H_2Si_2O_3$ würde weiter nach Gleichung 2 reagieren, so dass als Gesamtgleichung der Disproportionierung

$$3\ H_2SiO \longrightarrow SiH_4 + Si_2O_3 + H_2 \qquad (28)$$

gelten müsste. Jede Bildung von Silan nach Gleichung 28 würde somit eine starke Vergrösserung des Si_2O_3-Gehaltes des festen Produktes im Vergleich zum ursprünglichen $H_2Si_2O_3$-Gehalt hervorrufen, was nicht der Fall war. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass Silan in einer Redoxreaktion nach

$$3\ H_2SiO \longrightarrow 2\ SiO + SiH_4 + H_2O \qquad (29)$$

entstand, die beim Erhitzen des polymeren Siloxans $(H_2SiO)_x$ ablief.

Ergebnis: Erhitzt man polymeres H_2SiO, das 14.63 Gew.% H_2SiO_3 enthält, auf Gelbglut, so tritt ein Substanzverlust von 100-50.7 = 49.3% ein. Dieser setzt sich aus unzersetzt abdestillierendem $(H_2SiO)_n$ sowie aus abgespaltenem Wasserstoff und Silan zusammen. Als Rückstand verbleibt ein rotbraunes Siliciumoxyd mit 61.09% Silicium. Reines SiO hat 63.71% Silicium.

Versuch 17: Pyrolyse von $(H_2SiO)_x$ bis 780°

Zweck: Darstellung von SiO. Bestimmung des freiwerdenden Wasserstoffs und Silans.

Apparatur: Wie in Versuch 9. Die Falle wurde mit fl. Stickstoff gekühlt.

Einsatz: 99.0 mg eines Hydrolyseproduktes, das analog Versuch 14 dargestellt war und 4.173% H enthielt.

Durchführung: Das abgewogene Produkt wurde in einem Quarzschiffchen in das Reaktionsrohr eingebracht. Das Rohr wurde verschlossen und evakuiert. Im Verlauf von 100 min wurde die Substanz auf 780° erhitzt. Der Druck-Temperaturverlauf ist in Tabelle 10 wiedergegeben.

Nach 100 min wurde der abgespaltene Wasserstoff abgepumpt: 0.624 mMol H_2 = 1.26 mg H_2.

In der gekühlten Falle waren nach der Reaktion 10.3 mg bei RT gasförmiger Substanz. Bei Zersetzung mit verd. KOH entstanden daraus 0.925 mMol H. Im Hydrolysat befanden sich 0.230 mMol SiO_2. Das ergibt ein Verhältnis H : Si = 0.925 : 0.230 = 4.02 : 1. Danach waren bei der Reaktion 0.230 mMol = 7.4 mg SiH_4 entstanden.

Tabelle 10

min	T °C	P mm	% H	min	T °C	P mm	% H
0	25	0	-	65	490	4	50.0
35	190	0	-	70	530	5	62.5
45	290	0	-	75	580	6	75.0
50	360	0.5	6.8	85	655	8	100.0
55	400	1.0	12.5	95	740	8	100.0
60	440	2	25.0	100	780	8	100.0

Im Quarzschiffchen waren 50.2 mg rotbraunes Siliciumoxyd verblieben. In der Nähe des Schiffchens hatte sich im Rohr ein hellbrauner Belag abgeschieden. Ein Teil des H_2SiO war an kältere Stellen des Quarzrohres und in die Leitung zur HV-Apparatur destilliert. Diese Anteile konnten nicht bestimmt werden. Von den Pyrolyseprodukten wurden erfasst:

1. Rückstand	50.20 mg
2. Wasserstoff	1.26 mg
3. Silan	7.40 mg
4. unbekannte Substanz beim Silan	3.90 mg
Summe:	62.76 mg.

Unzersetzt abdestilliert sind demnach 99.00-62.76 = 36.24 mg $(H_2SiO)_n$ (36.6%).

Pro 100 mg eingesetzter Substanz entstanden 36.6 mg Rückstand und 0.862 mMol Gas.

Das erhaltene Siliciumoxyd gab bei der röntgenspektrographischen Untersuchung eine Verschiebung der K_α-Linien des Siliciums, die zwischen der beim Si_2O_3 und beim Si_2O gemessenen Verschiebung liegt. Sie entspricht der Verbindung SiO. Für die physikalische Untersuchung wurde die ganze Substanzmenge aufgebraucht.

Diskussion: Nach dem Wasserstoffgehalt (4.173% H) bestand das verwendete Hydrolyseprodukt aus 91.96 Gew.% H_2SiO und 8.04 Gew.% $H_2Si_2O_3$. Die eingesetzten 99.0 mg Substanz enthielten demnach

$$91.0 \text{ mg} = 1.974 \text{ mMol } H_2SiO \text{ und}$$
$$8.0 \text{ mg} = 0.075 \text{ mMol } H_2Si_2O_3$$

Nimmt man an, die 0.075 mMol $H_2Si_2O_3$ reagierten nach Gl.2 und die 0.230 mMol SiH_4 seien durch Disproportionierung nach Gl. 28 entstanden, so müssten 0.417 mMol H_2SiO nach Gl. 26 reagiert haben, damit 50.2 mg Siliciumoxyd als Rückstand verbleiben. Die bei dieser Reaktionsweise entstehenden Produkte sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11

Nach Gl.	SiO	Si_2O_3	H_2	SiH_4
(2)	-	0.075 mMol	0.075 mMol	-
(26)	0.417 mMol	-	0.417 mMol	-
(28)	-	0.230 mMol	0.230 mMol	0.230 mMol
Summe	0.417 mMol = 18.4 mg	0.305 mMol = 31.8 mg	0.722 mMol	0.230 mMol

Demnach müssten 0.722 mMol H_2 gefunden werden. Entstanden sind nur 0.624 mMol H_2. Es fehlen also 0.098 mMol H_2 (15.7%). Das Pyrolyseprodukt würde 31.8 mg Si_2O_3 enthalten (66.3%) und müsste bei der K_α-Emissionsanalyse eine Verschiebung ergeben, die dem Si_2O_3 entspricht.

Eine bessere Übereinstimmung wird erzielt, wenn man annimmt, das SiH_4 sei nach Gl. 29 entstanden.

Unter der Voraussetzung, dass 0.075 mMol $H_2Si_2O_3$ nach Gl.2 zu Si_2O_3 reagieren, müssten 0.502 mMol H_2SiO nach Gl. 26 und 0.690 mMol H_2SiO nach Gl.29 SiO ergeben, damit 50.2 mg Siliciumoxyd entstehen. Die entstehenden Produkte sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12

Nach Gl.	SiO	Si_2O_3	H_2	SiH_4
(2)	-	0.075 mMol	0.075 mMol	-
(26)	0.502 mMol	-	0.502 mMol	-
(29)	0.460 mMol	-	-	0.230 mMol
Summe	0.962 mMol = 42.4 mg	0.075 mMol = 7.8 mg	0.577 mMol	0.230 mMol

Nach Gl.29 müssten 0.230 mMol = 4.1 mg H_2O entstehen. Neben 7.4 mg SiH_4 befanden sich 3.9 mg flüchtige Substanz in der Ausfrierfalle. Die Differenz von 0.624-0.577 = 0.047 mMol H_2 kann dadurch erklärt werden, dass sich etwas SiH_4 am heissen Quarzrohr zersetzt hat. Auf diese Weise würde ein Siliciumoxyd mit 84.5 Gew.% SiO entstehen.

Ergebnis: Erhitzt man polymeres H_2SiO, das 8.04 Gew.% $H_2Si_2O_3$ enthält, langsam auf 780°, so destillieren 36.6% $(H_2SiO)_n$ ab, ohne sich zu zersetzen. Der Rest geht in einer komplizierten Reaktion unter Abspaltung von Wasserstoff und Silan in ein Produkt über, das nach röntgenspektrographischer Untersuchung ziemlich reines Siliciummonoxyd darstellt. Bei der Reaktion entsteht wahrscheinlich Wasser. Die Gasentwicklung war bei 655° zu Ende.

Versuch 18: Pyrolyse von $(H_2SiO)_x$ bis 390°

Zweck: Bestimmung der Gase, die aus der gesamten Menge H_2SiO bis zum Zersetzungspunkt des Silans entstehen.

Apparatur: Bombenrohr aus Jenaer Geräteglas. Elektrischer Röhrenofen mit Thermoelement. Temperatureinstellung mit Regeltransformator.

Einsatz: 170.0 mg des Hydrolyseprodukts von Versuch 14.

Durchführung: Die Substanz wurde im Bombenrohr abgewogen, das Rohr an der HV-Apparatur evakuiert und zugeschmolzen. Das Rohr wurde sodann im elektrischen Ofen in 45 min auf 380° erhitzt und anschliessend weitere 45 min lang zwischen 380° und 390° gehalten. Temperaturverlauf siehe Tabelle 13.

Tabelle 13

min	°C	min	°C
0	25	60	390
15	200	70	385
45	380	90	380

Nach dem Abkühlen war das ursprünglich farblose feste Produkt dunkelgrau. An der Innenwand des Bombenrohres hatte sich eine schwer bewegliche farblose Flüssigkeit niedergeschlagen.

Das Bombenrohr wurde mit fl. Stickstoff gekühlt und an der HV-Apparatur geöffnet. Es enthielt 0.622 mMol = 1.253 mg H_2. Das sind 18.5% des Wasserstoffs der Einwaage. Aus einem -130°-Bad konnten 11.9 mg = 0.370 mMol SiH_4 abdestilliert werden. Es wurde durch Tension (37 mm -152°) und Molekulargewicht (30.5) identifiziert. Dem gefundenen Silan entsprechen 0.740 mMol H_2 oder 22.1% des Wasserstoffs der Einwaage. Die entstandene Flüssigkeit konnte selbst durch Erhitzen mit einem Wasserbad im HV nicht aus dem Rohr in die Apparatur destilliert werden. Nach Einlassen von trockenem Stickstoff wurde das Bombenrohr von der HV-Apparatur abgenommen. Innerhalb einer Stunde erstarrte die Flüssigkeit zu einem glasigen Film.

Beim Erhitzen waren pro 100 mg eingesetzter Substanz 0.366 mMol H_2 und 0.218 mMol SiH_4, zusammen 0.584 mMol Gas entstanden.

Ergebnis: Erhitzt man ein Produkt mit 16.5 Gew.% H_2SiO und 83.5 Gew.% $H_2Si_2O_3$ auf 390°, so spalten nur die durch $HSiO_{3/2}$-Einheiten räumlich vernetzten Anteile Wasserstoff und Silan ab. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindungen $(H_2SiO)_n$ liegt höher als 390°.

Versuch 19: Pyrolyse von $(H_2SiO)_x$ bis 530°

Zweck: Bestimmung der abgespaltenen Gase, die bis 530° entstehen.

Apparatur: Wie in Versuch 18.

Einsatz: 125.0 mg des Produktes aus Versuch 14.

Durchführung: Analog Versuch 18. Temperaturverlauf siehe Tabelle 14.

Tabelle 14

min	°C	min	°C
0	25	80	500
20	285	100	515
40	370	110	520
60	440	125	530
70	490	135	530

Nach dem Erhitzen war die gesamte Innenwand des Bombenrohres gleichmässig mit einem rotbraunen Belag überzogen. Beim Öffnen des Rohres an der HV-Apparatur wurden 2.061 mMol = 4.154 mg H_2 gefunden. Das sind 83.8% des gesamten Wasserstoffs der Einwaage ($0.03964 \cdot 125 = 4.955$ mg H_2).Es wurde versucht, aus einem -130°-Bad zu destillieren, es war aber kein Silan vorhanden.

Aus dem Bombenrohr konnten 76.3 mg festes Produkt (61.0% des Gewichtes der Ausgangsverbindung) entnommen werden. Der rotbraune Belag liess sich weder mechanisch noch mit starker NaOH oder mit verd. HF ablösen.

Bei der Pyrolyse entstanden pro 100 mg eingesetzter Substanz 1.648 mMol H_2 und 61.0 mg fester Rückstand.

Ergebnis: Erhitzt man das Hydrolyseprodukt aus Versuch 14 im Bombenrohr auf 530°, so zerfällt das dabei primär gebildete Silan in Wasserstoff und Silicium. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wird nur noch Wasserstoff gefunden. Auch das an die Wand des Bombenrohres destillierte Siloxan H_2SiO wird nun gespalten. Die Zersetzungstemperatur von H_2SiO liegt also im Temperaturintervall von 390° bis 530°.

Versuch 20: Pyrolyse von $(H_2SiO)_x$ bis 720°

Zweck: Abspaltung des gesamten im Produkt enthaltenen Wasserstoffs.

Apparatur: Wie in Versuch 18. Bombenrohr aus Supremax-Glas.

Einsatz: 118.0 mg des Produktes aus Versuch 14.

Durchführung: Analog Versuch 18. Temperaturverlauf siehe Tabelle 15.

Tabelle 15

min	°C	min	°C
0	25	100	600
25	223	120	675
40	300	130	700
60	410	140	720
80	520	160	720

Nach dem Erhitzen waren im Bombenrohr 2.294 mMol = 4.625 mg H_2. Dies entspricht 98.9% des berechneten Wasserstoffs (0.03964·118.0 = 4.677 mg H). Aus dem Rohr konnten 68.2 mg rotbraunes Siliciumoxyd entnommen werden. Der Rest bildete auf der Innenwand des Bombenrohres einen intensiv gefärbten durchsichtigen Belag.

Pro 100 mg Einwaage waren 1.944 mMol H_2 und 57.8 mg festes Siliciumoxyd entstanden.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des Siliciumoxyds zeigte keine Interferenzlinien: Das Produkt war röntgenamorph.

Ergebnis: Erhitzt man polymeres $(H_2SiO)_x$ im Bombenrohr auf 720°, so wird praktisch der gesamte Wasserstoff abgespalten.

Versuch 21: Butanolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$

Zweck: Darstellung von Cyclopolysiloxanen $(R_2SiO)_n$.

Apparatur: Kolben mit Rückflusskühler.

Einsatz: 160 mMol $(CH_3)_2SiCl_2$
320 mMol t-C_4H_9OH
120 ml Äther

Durchführung: Die Lösung von Dimethyldichlorsilan in Äther wurde mit tert. Butanol versetzt. Nach 2 Std. langem Rückflusskochen auf dem Wasserbad wurden Äther und tert.Butylchlorid auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Siliconöl wurden durch fraktionierte Destillation im Vakuum die flüchtigsten Verbindungen in zwei Fraktionen erhalten.

Fraktion I : Sdp. 59-61°C/9 mm; Ausbeute: 3.62 g (30.1%).
Fraktion II: Sdp. 84-86°C/9 mm; Ausbeute: 0.84 g (6.2%).

Die Siedepunkte der entsprechenden Polysiloxane sind nach PATNODE und WILCOCK [14]:

$[(CH_3)_2SiO]_4$: Sdp. 74°C/20 mm,
$[(CH_3)_2SiO]_5$: Sdp. 101°C/20 mm.

In den isolierten Substanzen liess sich kein hydrolysierbares Chlorid nachweisen.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Benzol
($k_{kryos.}$ = 5.1°C/Mol).

Fraktion I

Einwaage:	162.6 mg,
Lösungsmittelmenge:	17.48 g,
Gefrierpunktserniedrigung ΔT:	0.16°C,
Molekulargewicht gef.:	299.7,
Molekulargewicht ber. für $[(CH_3)_2SiO]_4$:	296.6.

Fraktion II

Einwaage:	264.5 mg,
Lösungsmittelmenge:	16.35 g,
Gefrierpunktserniedrigung ΔT:	0.22°C,
Molekulargewicht gef.:	383.8,
Molekulargewicht ber. für $[(CH_3)_2SiO]_5$:	370.8.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit tert. Butanol BuOH im Molverhältnis 1 : 2 entsteht nicht das entsprechende Alkoxysilan $Me_2Si(OBu)_2$, sondern ein Gemisch von cyclischen Polysiloxanen der Formel $(Me_2SiO)_n$, wie es ebenso durch Hydrolyse des Dichlorsilans Me_2SiCl_2 erhalten werden kann.

Versuch 22: Butanolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ im Molverhältnis 1 : 2 bei Gegenwart von Pyridin

Zweck: Aufklärung des Reaktionsablaufs der Solvolyse von Dichlorsilan durch tert.Butanol.

Apparatur: Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter.

Einsatz: 260 mMol $(CH_3)_2SiCl_2$ in 200 ml Benzol,
520 mMol t-C_4H_9OH in 20 ml Benzol,
520 mMol abs. Pyridin.

Durchführung: Zur Lösung von Pyridin und Dimethyldichlorsilan in Benzol wurde unter Rühren in 20 min das tert.Butanol getropft. Dabei erwärmte sich der Kolbeninhalt, und Pyridinhydrochlorid schied sich aus. Nach beendeter Zugabe wurde 30 min lang zum Rückfluss erhitzt. Der Pyridinhydrochlorid-Niederschlag wurde abgenutscht. Aus dem Filtrat wurden alle bis zum Siedepunkt des Pyridins (115.5°C) flüchtigen Anteile abdestilliert. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit schied sich beim Erkalten Pyridinhydrochlorid aus. Nachdem sich dieses abgesetzt hatte, wurde die überstehende klare Flüssigkeit abdekantiert. Durch dreimalige Destillation im Vakuum wurden als Hauptfraktion bei 64-66°/25 mm 22.40 g (43.1% d.Th.) Substanz erhalten, in der kein hydrolysierbares Chlorid nachzuweisen war.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Benzol:

Einwaage:	229.3 mg,
Lösungsmittelmenge:	17.32 g,
Gefrierpunktserniedrigung ΔT:	0.33°C,
Molekulargewicht gef.:	199.9,
Molekulargewicht ber. für $(CH_3)_2Si(t\text{-}C_4H_9O)_2$:	204.4.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit tert.Butanol BuOH im Molverhältnis 1 : 2 bei Anwesenheit von Pyridin entstehen keine Cyclopolysiloxane $(Me_2SiO)_n$, sondern das Dimethyl-di-tert.-butoxy-silan $Me_2Si(OBu)_2$.

Versuch 23: Butanolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ im Molverhältnis 1 : 1 bei Gegenwart von Pyridin

Zweck: Darstellung von $(CH_3)_2SiCl(t\text{-}C_4H_9O)$.

Apparatur: Wie in Versuch 22.

Einsatz: 170 mMol $(CH_3)_2SiCl_2$ in 150 ml Pentan,
170 mMol $t\text{-}C_4H_9OH$ in 20 ml Pentan,
170 mMol Pyridin.

Durchführung: Zu einem Gemisch von Pyridin und Dimethyldichlorsilan in Pentan wurde unter Rühren in 15 min das tert. Butanol getropft. Chlorsilan und Alkohol reagierten unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, der mit Pyridin das Hydrochlorid ergab. Nach beendeter Zugabe wurde 45 min lang bei RT weitergerührt. Das Pyridinhydrochlorid wurde abgenutscht und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der anschliessenden Vakuumdestillation ging die Hauptmenge bei 58-60°/80 mm über. Die Substanz enthielt noch Pyridinhydrochlorid. Sie wurde deshalb in der HV-Apparatur mehrmals fraktioniert, bis sich die 0°-Tension der Hauptfraktion (3 mm) nicht mehr änderte. Das so erhaltene Produkt wog 14.99 g (52.9% d.Th.).

Analyse: Die Substanz wurde mit meth. KOH zersetzt. Im Solvolysat wurde Chlorid nach Mohr titriert.

Chlorid: Einwaage: 248.3 mg,
gefunden: 52.88 mg Cl = 21.29% Cl,
berechnet für $(CH_3)_2SiCl(t\text{-}C_4H_9O)$: 21.27% Cl.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Benzol:

Einwaage:	249.8 mg,
Lösungsmittelmenge:	17.35 g,
Gefrierpunktserniedrigung ΔT:	0.437°C,
Molekulargewicht gef.:	168.0,
Molekulargewicht ber. für $(CH_3)_2SiCl(t\text{-}C_4H_9O)$:	166.7.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit tert. Butanol BuOH im Molverhältnis 1 : 1 bei Gegenwart von Pyridin konnte eine Ausbeute von 52.9% an Dimethyl-tert.-butoxy-chlor-silan $Me_2SiCl(OBu)$ erhalten werden.

VI. Darstellung der Chlorsilane H_2SiCl_2 und H_3SiCl

1. Umsetzung von $SiCl_4$ mit $LiBH_4$

Versuch 24: Umsetzung von $SiCl_4$ mit 2 $LiBH_4$

Zweck: Partielle Hydrierung von $SiCl_4$ zu H_2SiCl_2.

Apparatur: Schliff-Falle an der HV-Apparatur.

Einsatz: 7.40 mMol $SiCl_4$, tensionsrein,
15.20 mMol $LiBH_4$,
20 ml THF,
Molverhältnis $SiCl_4$: $LiBH_4$ = 1 : 2.05.
Konzentration von $LiBH_4$: 0.75molar.

Durchführung: Eine Lösung von $LiBH_4$ in Äther wurde in eine Schliff-Falle pipettiert und die Falle an die HV-Apparatur angeschlossen. Nach dem Evakuieren wurde aus einem -25°-Bad das Lösungsmittel abgezogen. Anschliessend wurde trockenes THF auf das $LiBH_4$ kondensiert. Beim Auftauen löste sich das $LiBH_4$ klar in THF. Aus einem Messrohr wurde dann bei der Temperatur des fl. Stickstoffs $SiCl_4$ dazu destilliert. In einem -110°-Bad wurden die Komponenten zusammengeschmolzen und langsam erwärmt. Der Verlauf von Druck und Temperatur war:

Zeit (min)	Temp. (°C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-110	1.5	THF schmilzt.
10	-100	3.5	THF ist ganz geschmolzen. Reaktion unter Schäumen. Lösung ist trüb.
30	-92	3.5	Lösung ist klar. Etwas kristalliner Niederschlag vorhanden.
55	-88	3.5	Unverändert.
90	-73	3.5	Unverändert.

Das Reaktionsgemisch wurde mit fl. Stickstoff eingefroren. Der bei der Umsetzung entstandene Wasserstoff wurde abgepumpt und gemessen: 0.10 mMol H_2.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden bei -38° bis -26° Badtemperatur abdestilliert und in zwei hintereinander geschalteten Fallen kondensiert, die mit einem -86°-Bad und mit fl. Luft gekühlt waren. In der ersten Falle befanden sich danach etwa 18 ml Flüssigkeit mit einer 0°-Tension von 50 mm, in der zweiten Falle

waren 1.5 ml Substanz mit einer 0^0-Tension von 280 mm. Bei dieser Destillation entstanden 0.18 mMol H_2.

Die flüchtigere Fraktion wurde bis auf RT erwärmt und nach 8 bis 10 min wieder auf -120^0 gekühlt. Die bei dieser Temperatur nicht kondensierten Anteile wurden abgezogen. Durch mehrmalige Wiederholung konnten 2.5 mMol Gas mit der Tension 195 mm/-115^0 abgetrennt werden: Destillat I. Der Rückstand hatte eine 0^0-Tension von 70 mm. Er wurde zu den weniger flüchtigen Produkten kondensiert. Danach wurde aus einer kleinen Isothermkolonne destilliert. Dabei wurde ein 22^0-Bad verwendet. Die Temperatur des Dephlegmators war 10^0. Bei einem Kompensationsdruck von 140-110 mm am Frittenventil gingen 4 ml des Gemisches über: Destillat II, 0^0-Tension 130.5 mm. Der Rückstand, etwa 16 ml Substanz, hatte eine 0^0-Tension von 52 mm: Destillat III. Bei der Destillation waren 0.13 mMol H_2 entstanden.

Bei der Zersetzung von Destillat I mit Methanol und meth. KOH entstanden 15.21 mMol H_2. Im Solvolysat befanden sich 5.10 mMol B, aber kein Cl und Si. Destillat I bestand danach aus 5.10 : 2 = 2.55 mMol $(BH_3)_2$.

Destillat II wurde mit Methanol und meth. KOH zersetzt. Es wurden 25.13 mMol H_2, 13.70 mMol Cl, 3.32 mMol Bor und 7.18 mMol Si gefunden. Die Fraktion enthielt hiernach neben THF 3.32 : 2 = 1.66 mMol $(BH_3)_2$ und (15.17 + 13.70) : 4 = 7.22 mMol Chlorsilane mit dem Verhältnis

H	:	Si	:	Cl
15.17	:	7.18	:	13.70
2.11	:	1.0	:	1.91.

Destillat III entwickelte mit Methanol 14.89 mMol H_2. Ausserdem wurden 5.10 mMol B gefunden. In Destillat III waren neben der Hauptmenge THF 2.55 mMol $(BH_3)_2$ enthalten.

Der weisse Rückstand von LiCl, der bei der Destillation in der Reaktionsfalle zurückgeblieben war, entwickelte mit Methanol 0.22 mMol H_2. Er enthielt ausserdem 0.2 mMol Bor, 15.80 mMol Cl und 0.1 mMol Si. Im Rückstand waren demnach neben 15.20 mMol LiCl etwas höhere Borwasserstoffe und wahrscheinlich 0.12 mMol $SiCl_4$ vorhanden.

Bilanz: gefunden: 56.27 mMol H = 92.4%,
29.50 mMol Cl = 99.7%,
13.52 mMol B = 88.9%,
7.18 mMol Si = 97.0%.

Die Differenz zu 100% bei H und B kommt dadurch zustande, dass bei der Destillation ein Teil des B_2H_6 in die Schutzfalle geriet und nicht bestimmt werden konnte.

Ergebnis: Setzt man $SiCl_4$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 2 in THF bei -110° um, so reagiert vom $LiBH_4$ jeweils nur ein H^- mit einer Si-Cl-Bindung nach

$$\geq Si\text{-}Cl + LiBH_4 \longrightarrow \geq Si\text{-}H + LiCl + BH_3 \qquad (41).$$

Hätte das BH_3 mit dem Chlorsilan weiter reagiert, so hätten SiH_4 und BCl_3 auftreten müssen. In den flüchtigen Reaktionsprodukten ist das Verhältnis H : Si : Cl annähernd gleich 2 : 1 : 2. Es kann nicht entschieden werden, ob hier nur Dichlorsilan H_2SiCl_2 (neben etwas Monochlorsilan H_3SiCl) vorlag, oder alle vier möglichen Chlorsilane.

Versuch 25: Umsetzung von $SiCl_4$ mit 2 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von $SiCl_4$ zu H_2SiCl_2. Isolierung des Reaktionsproduktes durch Destillation.

Apparatur: Reaktionsfalle nach Abbildung 9, an die HV-Apparatur angeschlossen.

Einsatz: 22.5 mMol $SiCl_4$, tensionsrein,
45.0 mMol $LiBH_4$,
20 ml THF,
Molverhältnis $SiCl_4$: $LiBH_4$ = 1 : 2.

Durchführung: Zur eingefrorenen Lösung von $LiBH_4$ in THF in der Falle A wurde aus der HV-Apparatur das abgemessene $SiCl_4$ einkondensiert. Durch Erwärmen in einem -70°-Bad wurden die Reaktionspartner vermischt. Es erfolgte sofort Reaktion unter schwacher Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch blieb 1 Stunde in diesem Bad, das sich dabei bis -56° erwärmte. Bei der Reaktion entstand eine geringe Menge kristallinen Niederschlags. Eine geringe Menge nichtkondensierbaren Gases wurde abgepumpt.

Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches wurden aus einem -30°-Bad in eine kleine Isothermkolonne an der HV-Apparatur abgezogen. In der Reaktionsfalle verblieb ein weisser Rückstand (LiCl). Aus der Kolonne wurde bei einer Badtemperatur von 22° destilliert. Der Dephlegmator wurde auf 10° gehalten. Der Kompensationsdruck am Frittenventil wurde von 300 mm allmählich auf 110 mm vermindert. Das aus der Kolonne kommende Gas wurde in drei hintereinander geschaltete Fallen kondensiert, die mit Bädern von -60° (Fraktion I),

-86^0 (Fraktion II) und mit fl. Luft (Fraktion III) gekühlt waren. Nichtkondensierbares Gas wurde laufend mit der Hg-Pumpe abgeführt. Vom Reaktionsgemisch (ungefähr 20 ml) wurden etwa 8 ml Flüssigkeit abdestilliert.

Fraktion I bestand aus etwa 2.5 ml Substanz und hatte eine Tension von 117 mm/-122^0. Fraktion II enthielt 5 ml Flüssigkeit mit einer 0^0-Tension von 124 mm. Fraktion III waren 0.5 ml Substanz mit der 0^0-Tension 66 mm. Bei der Destillation entstanden 2.48 mmMol Wasserstoff, der eine gewisse Menge SiH_4 enthielt, das sich durch lautes Knallen bemerkbar machte, als das Gas mit der Ölpumpe aus dem Messvolumen abgepumpt wurde.

Fraktion I wurde durch wiederholtes Erwärmen auf RT, Abkühlen auf -120^0 und Abdestillieren der bei dieser Temperatur flüchtigen Produkte zerlegt in eine Fraktion Ia, etwa 1 ml Substanz mit der Tension 209 mm/-115^0 und eine Fraktion Ib, 1,5 ml, mit der Tension 394 mm/0^0. Fraktion Ia enthielt $(BH_3)_2$ und SiH_4. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Die Fraktionen Ib, II und III wurden vereinigt und erneut aus der Isothermkolonne destilliert. Bei 22^0 Badtemperatur, 10^0 Dephlegmatortemperatur und einem Kompensationsdruck von 630 mm bis 350 mm wurde 1 ml Destillat mit der Tension 542 mm/0^0 erhalten. 0^0-Tension von H_2SiCl_2: 549 mm.

Bei der Zersetzung dieses Destillates mit meth. KOH wurden 18.38 mMol H_2 entwickelt. Im Solvolysat befanden sich 8.0 mMol Si und 14.82 mMol Cl. Der Borgehalt war geringer als 0.10 mMol B. Das ergibt ein Verhältnis von H : Si : Cl = 2.29 : 1 : 1.85. Wenn man annimmt, im Destillat seien neben etwas THF (18.38 + 14.82) : 4 = 8.30 mMol Chlorsilan vorhanden gewesen und das Gemisch habe nur aus H_2SiCl_2 und H_3SiCl bestanden, ergibt dies als Ausbeute:
6.52 mMol H_2SiCl_2 (29.0%, bezogen auf $SiCl_4$)
1.78 mMol H_3SiCl (7.9%, bezogen auf $SiCl_4$).

Ergebnis: Durch einfache Kolonnendestillation konnten aus dem Reaktionsgemisch 8.30 mMol (36.9%) Chlorsilan praktisch frei von $(BH_3)_2$ abgetrennt werden. Das so erhaltene Chlorsilangemisch bestand zu 78.5 Mol% aus H_2SiCl_2 und zu 21.5 Mol% aus H_3SiCl. Bei Temperaturen über -30^0 reagiert $(BH_3)_2$ mit Si-Cl-Bindungen weiter, so dass auch SiH_4 entsteht.

Versuch 26: Umsetzung von $SiCl_4$ mit 2 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von $SiCl_4$ zu H_2SiCl_2. Abfangen des $(BH_3)_2$ mit Pyridin.

Apparatur: Reaktionsfalle nach Abbildung 9 mit Rührmagnet, an der HV-Apparatur.

Einsatz: 6.06 mMol $SiCl_4$, tensionsrein,
12.50 mMol $LiBH_4$,
12.66 mMol Pyridin,
10 ml THF.
Molverhältnis $SiCl_4$: $LiBH_4$ = 1 : 2.06.
Konzentration von $LiBH_4$: 1.25molar.

Durchführung: Zur Lösung von $LiBH_4$ in THF wurde unter Kühlung mit fl. Stickstoff $SiCl_4$ destilliert. Danach wurde in einem Bad erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (min)	Temp. (^{0}C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-110	2.0	THF schmilzt. Reaktion beginnt.
5	-105	5.5	Reaktion in Gang. Gemisch schäumt stark.
15	-103	8.0	Festes $SiCl_4$ noch nicht ganz gelöst. Leichte Gasentwicklung.
20	-90	9.0	Noch $SiCl_4$ vorhanden. Lösung trüb.
30	-80	9.0	$SiCl_4$ gelöst. Weisser Niederschlag setzt sich ab, darüber klare Lösung. Keine Gasentwicklung mehr.

Das Reaktionsgemisch wurde mit einem -115^0-Bad gekühlt. Über eine mit fl. Stickstoff gekühlte Falle wurde der bei der Reaktion entwickelte Wasserstoff abgepumpt. Es waren 0.38 mMol H_2 entstanden. In der vorgeschalteten Falle befand sich kein SiH_4.

Darauf wurde die zur $LiBH_4$-Menge äquivalente Menge Pyridin aus einer Wägefalle zum Reaktionsgemisch destilliert. Es wurde bis auf -10^0 erwärmt. Das Pyridin reagierte sofort mit der klaren Lösung, sobald es sich mit ihr vermischte. Es entstand weisses festes $Py \cdot BH_3$. Das Gemisch verblieb 10 min bei -10^0, dann wurde es auf -115^0 gekühlt. Der bei der Umsetzung mit Pyridin gebildete Wasserstoff wurde abgepumpt: 0.38 mMol H_2. Silan war auch bei dieser Umsetzung nicht entstanden.

Bei einer Badtemperatur von -20^0 bis +20^0 wurden aus dem Reaktionsgemisch zwei Fraktionen abdestilliert: Destillat I, etwa 2 ml, 0^0-Tension 75 mm und Destillat II, 5-6 ml, 0^0-Tension 55 mm. Bei der Destillation entstanden 0.18 mMol H_2.

Destillat I ergab bei alkalischer Zersetzung 3.64 mMol H_2. Es enthielt ferner 2.55 mMol Cl, 1.49 mMol Si, aber kein B. Diese Fraktion bestand demnach neben

THF aus (3.64 + 2.55) : 4 = 1.55 mMol Chlorsilan. Verhältnis H : Si : Cl = 2.44 : 1 : 1.71.

Destillat II entwickelte mit meth. KOH 8.93 mMol H_2. Im Solvolysat befanden sich 7.08 mMol Cl und 3.84 mMol Si. Danach waren in Destillat II neben THF (8.93 + 7.08) : 4 = 4.00 mMol Chlorsilan enthalten. Verhältnis H : Si : Cl = 2.32 : 1 : 1.84.

Der in der Reaktionsfalle zurückgebliebene Rückstand ergab bei saurer und alkalischer Zersetzung 35.97 mMol H_2. Im Hydrolysat wurden 14.58 mMol Cl, 12.30 mMol B und 0.43 mMol Si (unvollständig) gefunden. Im Rückstand waren neben THF, 12.50 mMol LiCl (aus 12.50 mMol $LiBH_4$) und 12.30 mMol $Py \cdot BH_3$ noch (14.58-12.50) : 4 = 0.52 mMol nichtumgesetztes $SiCl_4$ vorhanden.

Bilanz: gefunden: 50.24 mMol H = 100.5%,
24.21 mMol Cl = 99.9%,
12.30 mMol B = 98.4%,
5.76 mMol Si = 95.0%.

Diskussion: Nimmt man an, in den beiden Destillaten seien nur Monochlor- und Dichlorsilan vorhanden gewesen, dann ergibt sich nach dem Verhältnis H zu Cl folgende Zusammensetzung:
Destillat I: 0.54 mMol H_3SiCl und 1.01 mMol H_2SiCl_2.
Destillat II: 0.92 mMol H_3SiCl und 3.08 mMol H_2SiCl_2.
Danach haben 0.54 + 0.92 = 1.46 mMol $SiCl_4$ mit 3x1.46 = 4.38 mMol $LiBH_4$ zu 1.46 mMol H_3SiCl reagiert. Es verbleiben 12.50-4.38 = 8.12 mMol $LiBH_4$, die 8.12 : 2 = 4.06 mMol $SiCl_4$ zu 4.06 mMol H_2SiCl_2 (gefunden: 4.09 mMol) hydrieren können. Bei dieser Reaktionsweise müssen 6.06-1.46-4.06 = 0.54 mMol $SiCl_4$ unverändert zurückbleiben. Im Rückstand wurden 0.52 mMol $SiCl_4$ gefunden.

Ergebnis: Bei dieser Umsetzung von $SiCl_4$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 2 bei -110^0 reagierten 24% des $SiCl_4$ zu H_3SiCl, 67.5% zu H_2SiCl_2, während 8.6% unverändert blieben. Vom $LiBH_4$ wurden 35.0% zur Bildung des H_3SiCl und 65.0% für H_2SiCl_2 verbraucht. Bei der Reaktion entstand kein SiH_4. Durch Zusatz von Pyridin kann $(BH_3)_2$ als $Py \cdot BH_3$ aus den flüchtigen Reaktionsprodukten entfernt werden.

Versuch 27: Umsetzung von $SiCl_4$ mit 2 $LiBH_4$

Zweck: Darstellung und Isolierung von H_2SiCl_2

Apparatur: Wie in Versuch 26

Einsatz: 12.49 mMol $SiCl_4$, tensionsrein,
23.10 mMol $LiBH_4$,
23.45 mMol Pyridin,
20 ml THF.
Molverhältnis $SiCl_4$: $LiBH_4$ = 1 : 1.88.
Konzentration $LiBH_4$: 1.16molar.

Durchführung: Eine ätherische $LiBH_4$-Lösung wurde in eine Falle pipettiert. Im HV wurde das Lösungsmittel abgezogen. Anschliessend wurde THF auf das trokkene Hydrid kondensiert. Beim Auftauen löste sich das $LiBH_4$ in THF. Zu dieser Lösung wurde unter Kühlung mit fl. Stickstoff das $SiCl_4$ aus einer Wägefalle destilliert. Die Reaktionspartner wurden vorsichtig zusammengeschmolzen und dann mit Hilfe eines Kältebades im Verlauf von 20 min von -105^0 bis -90^0 erwärmt. Der Druck über der Lösung stieg dabei bis 15 mm an. $SiCl_4$ und $LiBH_4$ reagierten miteinander, sobald die ersten Anteile flüssig wurden. Bei der Reaktion schied sich ein festes weisses Produkt ab, LiCl. Es entstanden 0.61 mMol H_2. Die Reaktion war nach 15 min beendet.

Unter Kühlung mit fl. Stickstoff wurde das abgewogene Pyridin zu dieser Lösung kondensiert. Es wurde bis auf RT aufgetaut. Dabei bildete sich weisses, festes $Py \cdot BH_3$. Bei dieser Umsetzung entstanden 0.59 mMol H_2.

Von dem so erhaltenen Reaktionsgemisch wurden die flüchtigen Produkte aus einem Bad mit -25^0 bis $+20^0$ weitgehend in eine Isothermkolonne abgezogen. Anschliessend wurde bei 21^0 Badtemperatur und 10^0 Dephlegmatortemperatur destilliert.

	Ausgangsgemisch Tension (mm / 0^0)	Kompensations Druck (mm)	Rückstand Tension (mm / 0^0)	Destillat Tension (mm / 0^0)
1.	67	160- 85	48	106
2.	106 (Destillat aus 1.)	250- 85	48	162
3.	162 (Destillat aus 2.)	350-100	50	378.

Das Destillat mit der 0^0-Tension 378 mm wurde durch Destillation aus einem Clusiusapparat mit 0^0 Dephlegmatortemperatur in drei Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Komp. (mm)	0^0-Tension (mm)
4a	705-140	515
4b	140- 55	184.5
4c	Rückstand	49

Fraktion 4a wurde nochmals mit -70^0 und 0^0 Dephlegmatortemperatur destilliert.

Fraktion	Komp. (mm)	Tension (mm)
5a	80-17/-70^0	92/-70^0 (Destillat I)
5b	550-320/0^0	537/0^0 (Destillat II)
5c	Rückstand	198/0^0

Die Rückstände der Destillationen 1-4 wurden vereinigt zu Destillat IV, die Fraktionen 4b und 5c zu Destillat III.

Destillat I bestand aus 1.91 mMol Gas mit einem Gewicht von 142.8 mg. Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 74.9. Das Molekulargewicht von H_3SiCl ist 66.57. Bei Zersetzung mit verd. KOH entstanden 5.28 mMol H_2. Im Solvolysat befanden sich 2.35 mMol Cl und 1.86 mMol Si. Destillat I bestand aus(5.28 + 2.35) : 4 = 1.91 mMol Chlorsilan.

Destillat II setzte sich aus 5.32 mg Substanz zusammen. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei p = 120 mm ergab MG = 102.1. Das Molekulargewicht von H_2SiCl_2 ist 101.02. Bei alkalischer Zersetzung wurden 10.41 mMol H_2, 10.53 mMol Cl und 5.14 mMol Si gefunden. Destillat II bestand danach aus (10.41 + 10.53) : 4 = 5.26 mMol Chlorsilan.

Destillat III, 429.8 mg Substanz, entwickelte mit verd. KOH 3.52 mMol H_2. Im Hydrolysat befanden sich 7.51 mMol Cl und 2.45 mMol Si. Destillat III enthielt danach neben THF (3.52 + 7.51) : 4 = 2.76 mMol Chlorsilan.

Destillat IV (Hauptmenge des THF) ergab bei Zersetzung mit verd. KOH 2.55 mMol H_2. Ausserdem wurden 2.65 mMol Cl und 1.20 mMol Si gefunden. B war nicht enthalten. Destillat IV bestand neben THF aus (2.65 + 2.55) : 4 = 1.30 mMol Chlorsilan.

Der Rückstand der Reaktion wurde mit verd. KOH und verd. H_2SO_4 zersetzt. Wasserstoff wurde nicht bestimmt. Im Hydrolysat befanden sich 25.90 mMol Cl, 21.85 mMol B und 0.63 mMol Si. Der Rückstand enthielt somit neben 23.10 mMol LiCl (aus 23.10 mMol $LiBH_4$) 25.90 - 23.10 = 2.80 mMol Cl aus Chlorsilanen.

Bilanz: gefunden: 24.16 mMol H = 26.1% +)
48.94 mMol Cl = 98.0%,
21.85 mMol B = 94.6%,
11.28 mMol Si = 90.3%.

+) Der im Py·BH_3-Rückstand enthaltene Wasserstoff wurde nicht bestimmt.

Diskussion: In Destillat I war nur Mono- und Dichlorsilan vorhanden. Nach dem gefundenen Verhältnis H : Cl = 5.28 : 2.35 bestand es aus 1.46 mMol H_3SiCl (11.7% des eingesetzten $SiCl_4$) und 0.45 mMol H_2SiCl_2 (3.6%).

Destillat II enthielt 5.25 mMol H_2SiCl_2 (42.0%).

Nimmt man an, in Destillat III seien nur Dichlorsilan und Siliciumtetrachlorid vorhanden gewesen, dann handelte es sich um 1.76 mMol H_2SiCl_2 (14.1%) und 1.00 mMol $SiCl_4$ (8.0%). Bestand das Chlorsilangemisch aus Di- und Trichlorsilan, dann waren in dieser Fraktion 0.76 mMol H_2SiCl_2 (6.1%) und 2.00 mMol $HSiCl_3$ (16.0%) enthalten.

Destillat IV enthielt nach der Analyse 1.30 mMol H_2SiCl_2 (10.4%).

Insgesamt wurden demnach bei dieser Umsetzung 1.46 mMol H_3SiCl (11.7%) und 8.76 mMol (70.1%), mindestens aber 7.76 mMol H_2SiCl_2 (62.1%) erfasst.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $SiCl_4$ mit 2 $LiBH_4$ bei -105° wurden 11.7% des $SiCl_4$ zu Monochlorsilan und 70.1% (mindestens aber 62.1%) zu Dichlorsilan hydriert. Das rein isolierte Dichlorsilan entsprach einer Ausbeute von 42.0%.

2. Umsetzung von $HSiCl_3$ mit $LiBH_4$

Versuch 28: Umsetzung von $HSiCl_3$ mit 2 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von $HSiCl_3$ zu H_3SiCl

Apparatur: Reaktionsfalle nach Abbildung 11, an die HV-Apparatur angeschlossen.

Einsatz: 5.27 mMol $HSiCl_3$, tensionsrein,
11.00 mMol $LiBH_4$,
10 ml THF,
11.00 mMol Pyridin,
Molverhältnis $HSiCl_3$: $LiBH_4$ = 1 : 2.09.
Konzentration von $LiBH_4$: 1.10molar.

Durchführung: Die Lösung von $LiBH_4$ in Äther wurde in die Reaktionsfalle pipettiert, der Äther im HV abdestilliert und auf das trockene Hydrid THF aufkondensiert. Durch Erwärmen auf RT wurde das $LiBH_4$ in THF gelöst. Danach wurde mit fl. Stickstoff gekühlt und $HSiCl_3$ aus einer Wägefalle zur $LiBH_4$-Lösung destilliert. Die Reaktionspartner wurden vorsichtig zusammengeschmolzen und in einem Kältebad langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (min)	Temp. (^{0}C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-86	1	Reaktionspartner schmelzen. Gasentwicklung
5	-86	2	starke Reaktion, THF ist geschmolzen.
15	-84	2.5	Gasentwicklung ist zu Ende. Geringe Menge Niederschlag, Lösung ist klar.
30	-55	3	unverändert
55	-52	6.5	unverändert
75	-28	15.0	unverändert

Nach 25 min und nach 55 min wurde das Kältebad durch Zugabe von "Tri" erwärmt. Nach 75 min wurde mit fl. Stickstoff gekühlt und der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff abgepumpt: 0.03 mMol H_2.
Aus einem -30^0-Bad, zuletzt bei RT wurde von dem Reaktionsgemisch Chlorsilan, Diboran und THF in eine Falle abdestilliert, die das Pyridin enthielt. In der Reaktionsfalle verblieb Rückstand I (LiCl). Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden langsam bis 0^0 aufgetaut, wobei das Pyridin mit dem Diboran zu weissem Py·BH_3 reagierte. Anschliessend wurde mit fl. Stickstoff gekühlt und 0.03 mMol H_2 abgepumpt, die bei der Reaktion mit Pyridin entstanden waren.

Vom Reaktionsgemisch wurden aus einem -125^0-Bad 2.41 mMol Gas abdestilliert: Destillat I. Aus einem Bad von -30^0 bis -15^0 wurden etwa 8 ml Flüssigkeit in eine Zersetzungsfalle abgezogen: Destillat II. In der Falle verblieben neben dem festen Py·BH_3 etwa 2 ml THF: Rückstand II.

Destillat I wurde noch einmal bei -155^0 destilliert. Dabei gingen 2.14 mMol Gas mit der Tension 52 mm/-147^0 über: 2.14 mMol SiH_4. Der Destillationsrückstand wurde mit Destillat II vereinigt.

Destillat II bestand aus ungefähr 8 ml Flüssigkeit mit 0^0-Tension 61 mm. Es wurde mit meth. KOH zersetzt. Dabei entstanden 5.76 mMol H_2. In den Zersetzungsprodukten wurden 2.25 mMol Cl und 1.99 mMol Si gefunden. In Destillat II lagen demnach neben THF (5.76 + 2.25) : 4 = 2.00 mMol Chlorsilane vor.

Rückstand I entwickelte bei saurer und alkalischer Zersetzung 0.65 mMol H_2, 11.48 mMol Cl, 0.25 mMol B und 0.08 mMol Si. In Rückstand I waren somit neben 11.0 mMol LiCl (aus 11.0 mMol $LiBH_4$) etwas unverändertes $HSiCl_3$ und höhere Borwasserstoffe enthalten.

Rückstand II wurde mit meth. KOH und mit verd. H_2SO_4 behandelt. Es entstanden 33.43 mMol H_2. Daneben wurden 1.96 mMol Cl, 10.57 mMol B und 0.89 mMol Si gefunden. Danach bestand Rückstand II aus THF, 10.57 mMol $Py \cdot BH_3$ und (1.72 + 1.96) : 4 = 0.92 mMol Chlorsilan.

Bilanz: gefunden: 48.52 mMol H = 98.5%,
15.69 mMol Cl = 99.2%,
10.82 mMol B = 98.4%,
5.10 mMol Si = 96.8%.

Diskussion: Bei der Reaktion sind aus 2.14 mMol $HSiCl_3$ (= 40.6%) und 3 x 2.14 = 6.42 mMol $LiBH_4$ (58.4%) nach

$$HSiCl_3 + 3\ LiBH_4 \longrightarrow SiH_4 + 3\ BH_3 + 3\ LiCl \qquad (45)$$

2.14 mMol Monosilan entstanden. Die restlichen 5.27 - 2.14 = 3.13 mMol $HSiCl_3$ und 11.00 - 6.42 = 4.58 mMol $LiBH_4$ können sich nach

$$HSiCl_3 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow H_3SiCl + 2\ BH_3 + 2\ LiCl \qquad (46)$$

und

$$HSiCl_3 + LiBH_4 \longrightarrow H_2SiCl_2 + BH_3 + LiCl \qquad (47)$$

zu höchstens 4.58 : 2 = 2.29 mMol H_3SiCl neben 3.13 - 2.29 = 0.84 mMol unverändertem $HSiCl_3$ oder zu wenigstens 4.58 - 3.13 = 1.45 mMol H_3SiCl neben 3.13 - 1.45 = 1.68 mMol H_2SiCl_2 umsetzen.

In Destillat II war sicher kein SiH_4 mehr enthalten. Nimmt man an, die darin enthaltenen Chlorsilane seien nur Monochlor- und Trichlorsilan gewesen, dann errechnet sich aus dem Verhältnis H : Cl eine Zusammensetzung von 1.88 mMol H_3SiCl (35.7%, bezogen auf eingesetztes $HSiCl_3$) und 0.12 mMol $HSiCl_3$ (2.3%). War nur Monochlor- und Dichlorsilan vorhanden, so lagen 1.76 mMol H_3SiCl (33.4%) und 0.24 mMol H_2SiCl_2 (4.6%) vor. Waren alle drei möglichen Chlorsilane in der Fraktion, so liegt der Anteil von Trichlorsilan zwischen 1.88 bis 1.76 mMol. Nach den gleichen Überlegungen bestand das im Rückstand II zurückgebliebene Chlorsilan aus 0.40 mMol H_3SiCl (7.6%) und 0.52 mMol $HSiCl_3$ (9.9%) oder aus 0.80 mMol H_2SiCl_2 (15.2%) und 0.12 mMol $HSiCl_3$ (2.3%). Es bildeten sich also hiernach im Maximalfall 2.28 mMol (43.3%) $HSiCl_3$ neben 0.64 mMol (12.2%) unverändertem $HSiCl_3$, im Minimalfall 1.76 mMol (33.4%) H_3SiCl neben 1.04 mMol (19.8%) H_2SiCl_2 und 0.12 mMol (2.3%) unverändertem $HSiCl_3$.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $HSiCl_3$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 2 bei -86°, wobei Diboran mit Pyridin abgefangen wurde, entstanden 40.6% Monosilan und 43.3%, mindestens aber 33.4% Monochlorsilan.

Versuch 29: Umsetzung von $HSiCl_3$ mit 2 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von $HSiCl_3$ zu H_3SiCl.

Apparatur: Reaktionsfalle nach Zeichnung 9, an die HV-Apparatur angeschlossen.

Einsatz: 11.27 mMol $HSiCl_3$, tensionsrein,
20.5 mMol $LiBH_4$,
15 ml THF,
22.2 mMol Pyridin.
Molverhältnis $HSiCl_3$: $LiBH_4$ = 1 : 1.95.
Konzentration $LiBH_4$: 1.47molar.

Durchführung: Von der ätherischen $LiBH_4$-Lösung wurde im HV der Äther abgezogen. Auf das trockene Hydrid wurde THF kondensiert. Anschliessend wurde aufgetaut, um das $LiBH_4$ in THF zu lösen. Unter Kühlung mit fl. Stickstoff wurde das abgewogene $HSiCl_3$ in die Falle destilliert. Das Chlorsilan wurde zur $LiBH_4$-Lösung geschmolzen und darauf das Reaktionsgemisch in einem Kältebad langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (min)	Temp. (°C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-86	1.5	THF schmilzt, die Partner reagieren unter Schäumen.
5	-86	2.6	Heftige Reaktion. Lösung ist trüb.
15	-78	4.0	Reaktion beendet, Niederschlag setzt sich langsam ab.
25	-70	5.0	Lösung klar.
45	-58	8.0	
65	-45	15.0	Unverändert.

Nach 65 min wurde eingefroren und der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff abgepumpt: 0.25 mMol H_2.

Aus einem Bad von -35° bis -25°, zuletzt bei RT, wurden die flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Zurück blieb weisses LiCl, Rückstand I. Nachdem aus dem Destillat bei -160° Badtemperatur 0.98 mMol SiH_4 abdestilliert worden war, Destillat I, wurde es in eine Falle auf Pyridin konden-

siert. Anschliessend wurde in einem -40°-Bad aufgetaut. Es entstand $Py \cdot BH_3$ als weisser Festkörper. Das Reaktionsgemisch blieb 30 min lang bei dieser Temperatur. Bei der Reaktion mit Pyridin entstanden 0.20 mMol H_2.

Von diesem Reaktionsgemisch wurden bei einer Badtemperatur von -30° 10 ml Flüssigkeit in eine Zersetzungsfalle abdestilliert: Destillat II. Beim Pyridin-Rückstand verblieben etwa 5 ml THF: Rückstand II.

Destillat I bestand aus 0.98 mMol Gas mit der Tension 35 mm/-153°. Bei der Zersetzung mit meth. KOH entstanden 3.91 mMol Wasserstoff. Demnach bestand Destillat I aus 0.98 mMol SiH_4.

Destillat II bestand aus 10 ml Flüssigkeit mit der 0°-Tension 62 mm. Es wurde alkalisch zersetzt, wobei 23.88 mMol H_2 entstanden. Daneben wurden im Hydrolysat 10.09 mMol Cl und 8.14 mMol Si gefunden. Danach waren in Destillat II neben THF (23.88 + 10.09) : 4 = 8.49 mMol Chlorsilan vorhanden.

Rückstand I ergab bei Zersetzung mit Methanol 0.24 mMol H_2. Im Solvolysat wurden 20.7 mMol Cl, 0.17 mMol B und 0.06 mMol Si gefunden. Rückstand I enthielt somit neben 20.5 mMol LiCl (aus 20.5 mMol $LiBH_4$), 0.06 mMol $HSiCl_3$ und höhere Borwasserstoffe.

Rückstand II wurde mit meth. KOH und mit verd. H_2SO_4 zersetzt, wobei 63.96 mMol H_2 entstanden. Das Hydrolysat enthielt 2.80 mMol Cl, 20.2 mMol B und 1.00 mMol Si (unvollständig). Pyridin wurde nicht bestimmt. Rückstand II bestand demnach aus 20.2 mMol $Py \cdot BH_3$, (3.36 + 2.80) : 4 = 1.54 mMol Chlorsilan sowie etwa 5 ml THF.

Bilanz: gefunden: 92.89 mMol H = 97.3%,
33.59 mMol Cl = 99.4%,
20.37 mMol B = 99.4%,
10.18 mMol Si = 90.3%.

Diskussion: Bei der Reaktion haben 0.98 mMol $HSiCl_3$ (8.9%) mit 3 x 0.98 = 2.94 mMol $LiBH_4$ (14.3%) zu 0.98 mMol SiH_4 reagiert. Es verbleiben 11.27 - 0.98 = 10.29 mMol $HSiCl_3$ und 20.50 - 2.94 = 17.56 mMol $LiBH_4$, die im günstigsten Fall zu 17.56 : 2 = 8.78 mMol H_3SiCl und 10.29 - 8.78 = 1.51 mMol $HSiCl_3$ oder mindestens zu 17.56 - 10.29 = 7.27 mMol H_3SiCl und 10.29 - 7.27 = 3.02 mMol H_2SiCl_2 reagieren können.

Nimmt man an, Destillat II habe neben THF nur aus Monochlor- und Trichlorsilan bestanden, dann waren darin 7.69 mMol H_3SiCl (68.2%, bezogen auf

eingesetztes $HSiCl_3$) und 0.80 mMol $HSiCl_3$ (7.1%) enthalten. Lag jedoch ein Gemisch aus Monochlor- und Dichlorsilan vor, so handelte es sich um 6.89 mMol H_3SiCl (61.1%) und 1.60 mMol H_2SiCl_2 (14.2%). Nach gleichen Überlegungen setzte sich das beim Rückstand II verbliebene Chlorsilan aus 0.91 mMol H_3SiCl (8.1%) und 0.63 mMol $HSiCl_3$ (5.6%) oder aus 0.28 mMol H_3SiCl (2.5%) und 1.26 mMol H_2SiCl_2 (11.2%) zusammen. Es bildeten sich also hiernach im Maximalfall 8.60 mMol (76.3%) H_3SiCl neben 1.43 mMol (12.7%) unverändertem $HSiCl_3$, im Minimalfall 7.17 mMol (63.6%) H_3SiCl neben 2.86 mMol (25.4%) H_2SiCl_2.

Ergebnis: Setzt man bei -86° $HSiCl_3$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 2 um, so werden 76.3%, mindestens aber 63.6% des Trichlorsilans zu Monochlorsilan hydriert, 8.9% reagieren bis zum Monosilan. Das Monosilan entsteht schon vor der Umsetzung mit Pyridin.

Versuch 30: Umsetzung von $HSiCl_3$ mit 1 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von $HSiCl_3$ zu H_2SiCl_2.

Apparatur: Reaktionsfalle nach Abbildung 9, mit der HV-Apparatur verbunden, Rührmagnet.

Einsatz: 12.32 mMol $HSiCl_3$, tensionsrein,
12.50 mMol $LiBH_4$,
12.01 mMol Pyridin,
10 ml THF,
Molverhältnis $HSiCl_3$: $LiBH_4$ = 1 : 1.01.
Konzentration von $LiBH_4$: 1.25molar.

Durchführung: Zur Lösung von $LiBH_4$ in THF wurde aus einer Wägefalle $HSiCl_3$ destilliert. In einem -100°-Bad wurden die Reaktionspartner zusammengeschmolzen und langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (min)	Temp. (°C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-100	0	THF und $HSiCl_3$ schmelzen. Sofort Reaktion, Gasentwicklung.
5	-98	5	THF noch teilweise fest. Gemisch schäumt heftig. Lösung trüb durch Niederschlag.
10	-98	7	Alles flüssig. Nur mehr schwache Reaktion. Lösung oben klar.
30	-85	7.5	Keine Gasentwicklung mehr. Niederschlag hat sich abgesetzt.
50	-80	7.5	Unverändert.

Nach 10 min wurde das Bad auf -85° erwärmt. Bei der Reaktion entstanden 0.19 mMol H_2.

Aus dem Reaktionsgemisch konnte bei -120° kein SiH_4 abdestilliert werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei -25° bis +20° Badtemperatur in eine Falle abdestilliert, die das Pyridin enthielt. In der Reaktionsfalle blieb weisses LiCl zurück: Rückstand I. Das Destillat wurde mit dem Pyridin zusammengeschmolzen. Sobald Pyridin in die Lösung gelangte, entstand $Py \cdot BH_3$. Es wurde bis 0° erwärmt und 5 min lang gerührt. Bei dieser Reaktion entstanden 0.30 mMol H_2.

Das Gemisch wurde durch einfache Destillation zuerst bei -20°, dann bei RT, in zwei Fraktionen und Rückstand zerlegt.

Fraktion:	A	B	Rückstand II
Temperatur:	-20°	RT	
0°-Tension:	64 mm	49 mm	8 mm
ml	5-6	3	2

Fraktion A wurde aus einem Clusiusapparat bei 0° Dephlegmatortemperatur und 210-90 mm Kompensationsdruck destilliert. Der Destillationsrückstand, etwa 4 ml, hatte eine 0°-Tension von 50 mm. Er wurde mit Fraktion B vereinigt; beide zusammen: Destillat III. Die Kopf-Fraktion mit 0°-Tension 480 mm wurde durch mehrere einfache Destillationen aus Bädern von -60° bis -55° in 2 weitere Fraktionen aufgeteilt: Destillat I, etwa 0.8 ml mit 0°-Tension 575 mm, und Destillat II, etwa 0.5 ml mit 0°-Tension 94 mm.

Destillat I wurde mit meth. KOH zersetzt. Dabei entstanden 16.78 mMol H_2. Im Solvolysat befanden sich 14.20 mMol Cl und 7.38 mMol Si. Destillat I bestand demnach aus (16.78 + 14.20) : 4 = 7.75 mMol Chlorsilan.

Destillat II entwickelte bei alkalischer Solvolyse 1.75 mMol H_2. Daneben wurden 2.15 mMol Cl und 0.96 mMol Si gefunden. In Destillat II lagen (1.75 + 2.15) : 4 = 0.98 mMol Chlorsilan vor, daneben THF.

Destillat III ergab bei saurer und alkalischer Zersetzung 6.40 mMol H_2. Im Solvolysat befanden sich 0.12 mMol B, 6.03 mMol Cl und 2.96 mMol Si. In Destillat III war demnach neben THF 0.06 mMol $(BH_3)_2$ und (6.04 + 6.03) : 4 = 3.02 mMol Chlorsilan enthalten.

Rückstand I entwickelte beim Versetzen mit meth. KOH 0.41 mMol H_2 (unvollständig). Ausserdem wurden 0.23 mMol B, 13.40 mMol Cl und 0.12 mMol Si gefunden.

Rückstand II wurde mit verd. H_2SO_4 zersetzt. Es entstanden 35.52 mMol H_2 (etwas H ging verloren). In der Lösung befanden sich 11.65 mMol B, kein Cl und kein Si. Rückstand II bestand aus 11.84 mMol $Py \cdot BH_3$.

Bilanz: gefunden: 61.85 mMol H = 99.2%,
35.78 mMol Cl = 96.8%,
12.23 mMol B = 97.8%,
11.42 mMol Si = 92.7%.

Diskussion: Von Destillat I kann angenommen werden, dass darin nur Mono- und Dichlorsilan vorhanden waren. Nach dem Verhältnis H : Cl setzte es sich aus 1.29 mMol H_3SiCl (10.2% des eingesetzten $HSiCl_3$) und 6.46 mMol H_2SiCl_2 (52.4%) zusammen.

Destillat II war sicher frei von Monochlorsilan. Nach der Analyse bestand es neben THF aus 0.20 mMol H_2SiCl_2 (1.6%) und 0.78 mMol unverändertem $HSiCl_3$ (6.3%).

Destillat III enthielt 3.02 mMol H_2SiCl_2 (24.5%). An dieser Stelle der Destillation besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass ein Gemisch der 3 möglichen Chlorsilane auftritt, in dem $HSiCl_3$ und H_3SiCl im Molverhältnis 1 : 1 vorhanden sind.

Insgesamt entstanden bei der Umsetzung

1.29 mMol H_3SiCl (10.2%),
9.68 mMol H_2SiCl_2 (78.5%).

Ergebnis: Setzt man $HSiCl_3$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 1 bei -100^0 um, so entstehen 10.2% Monochlorsilan und 78.5% Dichlorsilan.

Versuch 31: Umsetzung von $HSiCl_3$ mit 1 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von $HSiCl_3$ zu H_2SiCl_2.

Apparatur: Reaktionsfalle nach Abbildung 9, mit Rührmagnet, mit der HV-Apparatur verbunden.

Einsatz: 24.62 mMol $HSiCl_3$, tensionsrein,
25.00 mMol $LiBH_4$,
25.00 mMol Pyridin,
20 ml THF.
Molverhältnis $HSiCl_3$: $LiBH_4$ = 1 : 1.01.
Konzentration von $LiBH_4$: 1.25molar.

Durchführung: Zur Lösung von $LiBH_4$ in THF wurde aus einer Wägefalle bei der Temperatur des fl. Stickstoffs $HSiCl_3$ destilliert. In einem -95°-Bad wurden die Reaktionspartner zusammengeschmolzen und langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (min)	Temp. (°C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-95	0	THF schmilzt, Reaktion beginnt.
5	-94	6	THF schmilzt noch. Starke Gasentwicklung.
10	-92	8	Reaktion zu Ende. Lösung ist trüb.
25	-88	8	Niederschlag setzt sich langsam ab.
40	-84	8,5	
70	-76	9	Unverändert.

Nach 70 min wurde mit fl. Stickstoff gekühlt und der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff abgepumpt: 0.34 mMol H_2. Anschliessend wurde das abgemessene Pyridin aus einer Falle zum Reaktionsgemisch destilliert. In einem -45°-Bad wurde Pyridin in die Lösung geschmolzen. Es bildet sich weisses $Py \cdot BH_3$. Das Gemisch wurde 3 min gerührt. Bei dieser Reaktion entstanden 0.23 mMol H_2.

Aus diesem Gemisch wurden etwa 17 ml Flüssigkeit bei einer Badtemperatur von -25° bis +20° abdestilliert. Das Destillat, 0°-Tension 69 mm, wurde durch mehrere Destillationen in einem Clusiusapparat in 4 Fraktionen zerlegt.

	Ausgangs-gemisch Tension (mm/0°)	Dephl. (°C)	Komp.-druck (mm)	Rückstand Tension (mm/0°)	Destillat Tension (mm/0°)
1.	69	0	180-52	50 } Destillat IV	342
2.	342	0	550-65	49 }	48/-68°
3.	48/-68°	-70	108-15	450	25/-94° (Destillat I)
4.	450 (Rückstand aus 3.)	0	550-295	252 } Destillat III	516
5.	516	0	500-230	314 }	529 (Destillat II)

Die Rückstände mit der 0^0-Tension 50 mm und 49 mm wurden vereinigt zu Destillat IV. Die Rückstände mit 252 mm und 314 mm zu Destillat III.

Destillat I bestand aus 296.0 mg Substanz. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei P = 125 mm ergab ein MG von 66.8 (H_3SiCl: 66.57). Bei alkalischer Zersetzung wurden 12.48 mMol H_2, 4.42 mMol Cl und 4.23 mMol Si gefunden. Destillat I bestand danach aus (12.48 + 4.42) : 4 = 4.22 mMol Chlorsilan.

Destillat II bestand aus 972.8 mg Substanz. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei P = 274 mm ergab ein MG von 105.0 (H_2SiCl_2: 101.02). Die gesamte Menge wurde mit meth. KOH zersetzt. Es entstanden 18.35 mMol H_2. Im Solvolysat wurden 19.42 mMol Cl und 9.51 mMol Si gefunden. Demnach waren in Destillat II (18.35 + 19.42) : 4 = 9.57 mMol Chlorsilan enthalten.

Destillat III bestand aus 455.5 mg Substanz. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei P = 117.5 mm ergab ein MG von 110.2. Bei der Zersetzung mit meth. KOH entstanden 5.42 mMol H_2. Ferner wurden 8.35 mMol Cl und 3.29 mMol Si gefunden. In dieser Fraktion waren daher (5.42 + 8.35) : 4 = 3.44 mMol Chlorsilan und 57.5 mg THF vorhanden.

Destillat IV bestand aus etwa 15 ml Substanz. Es wurde sauer und alkalisch zersetzt. Dabei entstanden 11.77 mMol H_2. Im Hydrolysat waren 11.35 mMol Cl, 0.12 mMol B und 5.63 mMol Si enthalten. In Destillat IV waren somit 0.06 mMol $(BH_3)_2$ und (11.35 + 11.40) : 4 = 5.69 mMol Chlorsilan enthalten.

Der in der Reaktionsfalle verbliebene Rückstand, bestehend aus LiCl, $Py \cdot BH_3$ und THF, wurde mit meth. KOH und verd. H_2SO_4 zersetzt. Es wurden gefunden: 73.56 mMol H_2, 30.05 mMol Cl, 24.23 mMol B und 1.43 mMol Si.

Bilanz: gefunden: 123.22 mMol H = 98.9%,
73.59 mMol Cl = 99.6%,
24.35 mMol B = 97.4%,
24.09 mMol Si = 97.8%.

Diskussion: Destillat I bestand nach Tension und Molekulargewicht aus Monochlorsilan mit einer geringen Beimengung von Dichlorsilan. Aus dem Verhältnis H : Cl errechnet sich eine Zusammensetzung aus 4.03 mMol H_3SiCl (16.4% bezogen auf eingesetztes $HSiCl_3$) und 0.19 mMol H_2SiCl_2 (0.8%).

Destillat II setzte sich aus Dichlorsilan neben etwas Trichlorsilan zusammen. Nach den H- und Cl-Werten waren darin 9.28 mMol H_2SiCl_2 (37.7%) und 0.29 mMol unverändertes $HSiCl_3$ (1.3%) enthalten.

In Destillat III befanden sich 1.97 mMol H_2SiCl_2 (8.0%) und 1.47 mMol $HSiCl_3$ (6.0%). Das niedrige Molekulargewicht (110.2) wurde durch die Anwesenheit von THF bedingt.

Das Chlorsilan in Destillat IV bestand nach der Analyse aus 5.69 mMol H_2SiCl_2 (23.1%).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $HSiCl_3$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 1 bei -95°C wurden 16.4% des $HSiCl_3$ zu H_3SiCl und 69.6% zu H_2SiCl_2 hydriert.

3. Umsetzung von H_2SiCl_2 mit $LiBH_4$

Versuch 32: Umsetzung von H_2SiCl_2 mit 1 $LiBH_4$

Zweck: Hydrierung von H_2SiCl_2 zu H_3SiCl.

Apparatur: Wie in Versuch 25.

Einsatz: 8.11 mMol H_2SiCl_2, tensionsrein,
8.50 mMol $LiBH_4$,
8.50 mMol Pyridin,
10 ml THF,
Molverhältnis H_2SiCl_2 : $LiBH_4$ = 1 : 1.05.
Konzentration von $LiBH_4$: 0.850molar.

Durchführung: Zur Lösung des $LiBH_4$ in THF wurde bei der Temperatur des fl. Stickstoffs das abgewogene H_2SiCl_2 kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde in einem Kältebad geschmolzen und langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (min)	Temp. (°C)	Druck (mm)	Beobachtung
0	-130	0	H_2SiCl_2 schmilzt. Keine Reaktion.
10	-101	1.3	THF schmilzt. Langsame Reaktion.
15	-93	3.0	Mässige Reaktion. Kein Niederschlag. Trübe Lösung.
25	-85	11.3	Noch festes THF vorhanden. Gasentwicklung.
30	-78	15.5	Alles THF ist flüssig. Kein Niederschlag. Keine Gasentwicklung.
40	-73	15.5	Unverändert.

Nach Kühlen mit fl. Stickstoff wurde der entstandene Wasserstoff abgepumpt: 0.12 mMol H_2.

Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemischs wurden aus einem -30°-Bad in eine Falle abdestilliert, die das Pyridin enthielt. In der Reaktionsfalle blieb Rückstand I zurück. Im Destillat wurde durch Auftauen bis auf RT das Diboran mit dem Pyridin zur Reaktion gebracht. Dabei entstanden 0.17 mMol H_2. Anschliessend wurden die flüchtigen Produkte soweit abgezogen, dass beim $Py \cdot BH_3$-Niederschlag nur noch etwa 2.5 ml Flüssigkeit verblieben (Rückstand II). Aus dem so erhaltenen Destillat wurde bei -125° Silan abdestilliert: Destillat I. Zurück blieb Destillat II.

Destillat I bestand aus 96.1 mg Substanz mit einer Tension von 151 mm/-135°. Als Molekulargewicht wurde gasvolumetrisch 31.56 (SiH_4: 32.12) gefunden. Danach lagen in Destillat I 2.99 mMol SiH_4 vor.

Destillat II bestand aus etwa 7.5 ml Flüssigkeit mit einer 0°-Tension von 56 mm. Bei der alkalischen Zersetzung entstanden 11.61 mMol H_2.Im Hydrolysat befanden sich 6.75 mMol Cl und 4.51 mMol Si. Diese Fraktion bestand demnach aus (11.61 + 6.75) : 4 = 4.59 mMol Chlorsilan und THF. Verhältnis H : Si : Cl = 2.57 : 1 : 1.50.

Rückstand I wurde mit Methanol zersetzt. Dabei wurden 0.21 mMol Wasserstoff entwickelt. Durch Titration wurden 8.42 mMol Cl und 0.13 mMol B festgestellt. Das Solvolysat enthielt keine freie Salzsäure. Demnach bestand Rückstand I aus Lithiumchlorid und Spuren von höheren Borwasserstoffen.

Durch alkalische und saure Hydrolyse wurden aus Rückstand II 25.78 mMol H_2 erhalten. Die Analyse ergab ferner: 0.85 mMol Cl, 0.49 mMol Si und 8.10 mMol B. Rückstand II enthielt somit 8.10 : 2 = 4.05 mMol $(BH_3)_2$ und (1.48 + 0.85) : 4 = 0.58 mMol Chlorsilan.

Bilanz: gefunden: 50.14 mMol H = 99.8%,
16.02 mMol Cl = 98.8%,
8.23 mMol B = 96.8%,
7.99 mMol Si = 98.5%.

Diskussion: Bei der Reaktion sind aus 2.99 mMol H_2SiCl_2 (37.7%) und 5.98 mMol $LiBH_4$ (72.0%) nach

$$H_2SiCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow SiH_4 + 2\ LiCl + (BH_3)_2 \qquad (48)$$

2.99 mMol SiH_4 entstanden. Von den verbleibenden 8.11 - 2.99 = 5.12 mMol H_2SiCl_2 konnten nur noch 2.52 mMol mit den restlichen 8.50 - 5.98 = 2.52 mMol $LiBH_4$ zu 2.52 mMol H_3SiCl reagieren.

Da Silan abgetrennt worden war, konnten in Destillat II und Rückstand II nur Monochlor- und Dichlorsilan vorhanden sein. Nach dem Verhältnis H : Cl bestand das Chlorsilan in Destillat II aus 2.43 mMol H_3SiCl (30.0%) und 2.16 mMol unverändertem H_2SiCl_2 (26.6%). Im Rückstand II waren 0.31 mMol H_3SiCl (3.8%) und 0.27 mMol unverändertes H_2SiCl_2 (3.3%) verblieben.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dichlorsilan mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1.05 bei -100°C wurden 37.7% des Dichlorsilans zu Monosilan und 33.8% zu Monochlorsilan hydriert. Der Rest des eingesetzten Dichlorsilans (gefunden: 29.9%) blieb unverändert.

D. Zusammenfassung

1. Bei der Hydrolyse von Trichlorsilan $HSiCl_3$ mit stöchiometrischen Mengen Wasser in Äther nach

$$2\ HSiCl_3 + 3\ H_2O \longrightarrow {}^1/_x\ (H_2Si_2O_3)_x + 6\ HCl \qquad (1)$$

entsteht polymeres, röntgenamorphes Siliciumoxyhydrid $(H_2Si_2O_3)_x$ ohne definierte Blattstruktur. Theoretische Überlegungen zeigen, dass für letztere praktisch keine Wahrscheinlichkeit besteht.

Ebenso wie das amorphe Siliciumoxyhydrid $(H_2Si_2O_3)_x$ erzeugt auch das daraus durch Pyrolyse nach

$$H_2Si_2O_3 \longrightarrow Si_2O_3 + H_2 \qquad (2)$$

dargestellte rotbraune Disilicium-trioxyd Si_2O_3 keine Röntgeninterferenzen und ist deshalb amorph. Das K_α-Emissionsspektrum der Verbindung zeigt nur ein unscharfes K_α-Dublett des Siliciums. Demnach liegt in diesem Siliciumoxyd kein einheitlicher Bindungszustand des Siliciums vor.

Das Disilicium-trioxyd Si_2O_3 ist nicht identisch mit dem weissen Hydrolyseprodukt des Hexachlordisilans, das nach

$$Si_2Cl_6 + 3\ H_2O \longrightarrow Si_2O_3 + 6\ HCl \qquad (4)$$

entsteht und noch wasserhaltig ist ("Silico-oxalsäure"). Letzteres besitzt eine beträchtliche Tendenz zur Disproportionierung nach

$$2\ Si_2O_3 \xrightarrow{200^0} Si + 3\ SiO_2. \qquad (6)$$

Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass in der "Siliciumoxalsäure" Si-Si-Bindungen vorliegen.

2. Die Hydrolyse von Dichlorsilan H_2SiCl_2 mit der stöchiometrischen Menge Wasser in Äther nach

$$H_2SiCl_2 + H_2O \longrightarrow 1/x\ (H_2SiO)_x + 2\ HCl \qquad (17)$$

liefert kein reines Siloxan $(H_2SiO)_x$. Durch gleichzeitige Solvolyse der Si-H-Bindungen entsteht vielmehr ein räumlich vernetztes gummiartiges Mischpolymerisat, in dem bis zu 16.5% $HSiO_{3/2}$-Einheiten enthalten sind. Auch bei der Umsetzung von Dichlorsilan H_2SiCl_2 mit tert.Butanol BuOH:

$$H_2SiCl_2 + BuOH \longrightarrow H_2SiO + BuCl + HCl \qquad (18)$$

lässt sich diese Nebenreaktion nicht vermeiden. Die Versuchsbeobachtungen weisen darauf hin, dass bei dieser Umsetzung wahrscheinlich auch monomerer "Silico-Formaldehyd" H_2SiO entsteht.

Die Pyrolyse dieses nicht ganz reinen Siloxans $(H_2SiO)_x$ ergibt Wasserstoff, Silan und ein rotbraunes Siliciumoxyd mit einem hohen Gehalt an Siliciummonoxyd. Der gefundene Wasserstoff entsteht aus dem H_2SiO nach

$$H_2SiO \longrightarrow SiO + H_2 \qquad (26)$$

und aus dem $HSiO_{3/2}$ nach Gleichung 2. Um das Auftreten von Silan und die hohe Ausbeute an Siliciummonoxyd erklären zu können, muss angenommen werden, dass bei der Pyrolyse neben diesen beiden Reaktionen (2) und (26) noch eine Redox-Reaktion nach

$$3\ H_2SiO \longrightarrow 2\ SiO + SiH_4 + H_2O \qquad (29)$$

abläuft.

Das feste Siliciumoxyd SiO gab bei der K_α-Emissionsanalyse nur ein K_α-Dublett des Siliciums mit der für Siliciummonoxyd zu erwartenden Verschiebung.

3. Die Reaktion von einem Mol Tetrachlorsilan $SiCl_4$ mit zwei Mol Lithiumboranat $LiBH_4$ bei tiefen Temperaturen verläuft in Tetrahydrofuran nicht über den Komplex Lithium-diboranato-tetrachlorsilanat $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$. Der Austausch der Chloratome am Silicium gegen Wasserstoffatome erfolgt vielmehr schrittweise nach

$$\gtrless Si\text{-}Cl + LiBH_4 \longrightarrow \gtrless Si\text{-}H + LiCl + BH_3. \qquad (41)$$

Diese Reaktion ist nicht auf das Tetrachlorsilan beschränkt. Nach der allgemeinen Gleichung

$$H_nSiCl_{4-n} + m\ LiBH_4 \longrightarrow H_{n+m}SiCl_{4-(n+m)} + m\ LiCl + m\ BH_3 \qquad (50)$$

können alle Chlorsilane mit Lithiumboranat hydriert werden.

Das bei der Reaktion entstehende Diboran wirkt oberhalb von -30^0C weiter hydrierend auf das gebildete Chlorsilan ein. Diese störende Nebenreaktion kann unterbunden werden, wenn das Diboran mit Pyridin als Pyridin-Borin-Addukt $Py \cdot BH_3$ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

Durch Hydrierung von Tetrachlorsilan und Trichlorsilan mit Lithiumboranat können die schwerer zugänglichen Verbindungen Dichlorsilan H_2SiCl_2 und Monochlorsilan H_3SiCl in guten Ausbeuten präparativ dargestellt werden.

E. Literaturübersicht

1) H.BUFF und F.WÖHLER, Ann. 104, 94 (1857).

2) C.FRIEDEL und A.LADENBURG, Ann. 143, 118 (1867).

3) A.STOCK und F.ZEIDLER, Ber. 56, 986 (1923).

4) R.MÜLLER, Chem.Techn. 2, 1 (1950).

5) G.H.WAGNER und A.N.PINES, Ind.Engng.Chem. 44, 321 (1952).

6) W.SIMMLER, Dissertation München 1956.

7) E.WIBERG und W.SIMMLER, Z.anorg.allg.Chem. 282, 330 (1955).

8) E.WIBERG und W.SIMMLER, Z.anorg.allg.Chem. 283, 401 (1956).

9) V.V.DADAPE und J.L.MARGRAVE, Vortrag auf dem XVIII. Internationalen Kongress für Reine und Angewandte Chemie in Montreal (Canada) 1961; referiert in Angew.Chemie 74, 83 (1962).

10) C.FRIEDEL und A.LADENBURG, Ann. 203, 241 (1880).

11) L.GATTERMANN und K.WEINLING, Ber. 27, 1943 (1894).

12) A.NEUMAIER, Dissertation München 1961.

13) G.D.COOPER und A.R.GILBERT, J.Am.Chem.Soc. 82, 5042 (1960).

14) W.PATNODE und D.F.WILCOCK, J.Am.Chem.Soc. 68, 358 (1946).

15) R.O.SAUER, W.J.SCHREIBER und ST.D.BREWER, J.Am.Chem.Soc. 68, 962 (1946).

16) R.W.G.WYCKOFF, Am.J.Sci.[5]9, 448, 548 (1925) und Z.Krist. 62, 189 (1925).

17) W.NIEWENKAMP, Z.Krist. 96, 454 (1937).

18) A.STOCK und C.SOMIESKI, Ber. 50, 1764 (1917).

19) A.STOCK und C.SOMIESKI, Ber. 52, 1851 (1919).

20) D.L.BAILEY und E.R.YORK, U.S.Patent 2 810 628, Chem.Abstr. 52, 1516 (1958).

21) K.F.BONHOEFFER, Z.physik.Chem. 131, 368 (1928).

22) W.BILTZ und P.EHRLICH, Naturw. 26, 188 (1938).

23) E.ZINTL, Z.anorg.allg.Chem. 245, 1 (1940).

24) G.GRUBE und H.SPEIDEL, Z.Elektrochem. 53, 339, 341 (1949).

25) H.v.WARTENBERG, Z.Elektrochem. 53, 353 (1949).

26) M.S.BELETSKII und M.B.RAPAPORT, Doklady.Akad.Nauk.URSS 72, 699 (1950).

27) P.V.GELD und M.J.KOCHNEV, Doklady.Akad.Nauk. URSS 61, 649 (1948).

28) E.GASTINGER, Naturw. 42, 95 (1955).

29) H.N.BAUMANN, Trans.Electrochem. Soc. 80, 95 (1941).

30) H.DE WET ERASMUS und J.A.PERRSON, Trans.Electrochem.Soc. 96, 316 (1949).

31) M.HOCH und H.L.JOHNSTON, J.Am.Chem.Soc. 75, 5224 (1953).

32) A.FAESSLER und H.KRÄMER, Dissertation München 1960.

33) A.STOCK und C.SOMIESKI, Ber. 49, 111, 145 (1916).
34) D.RIDGE und M.TODD, J.Chem.Soc. 1949, 2637.
35) A.FAESSLER und M.GOEHRING, Naturw. 39, 169 (1952).
36) N.WIBERG, Dissertation München 1961.
37) A.FAESSLER und H.KRÄMER. Ann.d.Physik 4, 263 (1959).
38) G.HÖCKELE, Dissertation München 1960.
39) O.STECHER, unveröffentlicht.
40) K.CLUSIUS und W.SCHANZER, Z.physikal.Chem. A 192, 277 (1943).
41) E.SCHULEK und A.VASTAGH, Z.Analyt.Chem. 84, 167 (1931).
42) J.v.BONIN, Dissertation München 1958.
43) N.P.TUCKER, J.Iron Steel Inst. 115, 412 (1927).
44) W.ROMACKER, unveröffentlicht.
45) O.KLEJNOT, Diplomarbeit München 1953.
46) E.CHREMER, T.H.KRAUS und E.RITTER, Z.Elektrochem. 62, 939 (1958).
47) R.WINTGEN, B. 52, 724 (1919).

Lebenslauf

Ich wurde am 12.Juli 1929 als Sohn des damaligen Revierforstwarts Stefan Glasmann und seiner Ehefrau Rosa, geb. Rehm, in Pietenfeld bei Eichstätt (Mfr.) geboren. Die Volksschule besuchte ich in Pietenfeld. 1940 trat ich in die Oberschule in Eichstätt ein. An dieser Schule erhielt ich 1949 das Reifezeugnis.

Nach dem Abitur studierte ich an der phil.-theol. Hochschule in Eichstätt ein Semester lang Naturwissenschaften. Im Sommersemester 1950 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München. Dort legte ich im Mai 1954 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Die Diplomchemiker-Hauptprüfung bestand ich im Juli 1956. Im Anschluss daran führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c. E.Wiberg meine Diplom- und Doktorarbeit durch.